



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

ÚSTAV MATERIÁLOVÝCH VĚD A INŽENÝRSTVÍ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING

NANOKOMPOZITY S KOVOVOU MATRICÍ

NANOCOMPOSITES WITH A METAL MATRIX

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Monika Chlupová

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Josef Zapletal, Ph.D.

BRNO 2018

Zadání bakalářské práce

Ústav: Ústav materiálových věd a inženýrství
Studentka: **Monika Chlupová**
Studijní program: Aplikované vědy v inženýrství
Studijní obor: Materiálové inženýrství
Vedoucí práce: **Ing. Josef Zapletal, Ph.D.**
Akademický rok: 2017/18

Ředitel ústavu Vám v souladu se zákonem č. 111/1998 o vysokých školách a se Studijním a zkušebním řádem VUT v Brně určuje následující téma bakalářské práce:

Nanokompozity s kovovou maticí

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Pod pojmem kompozitní materiály rozumíme heterogenní materiály složené ze dvou nebo více fází, které se vzájemně výrazně liší svými mechanickými, fyzikálními a chemickými vlastnostmi. Rešeršní činnost bude zaměřena na způsoby výroby zpevňujících nanočástic, přípravy nanokompozitu s kovovou maticí. Dále bude zjištěn vliv zpevňujících složek na strukturní a mechanickou odezvu s důrazem na popis odlišností oproti konvenčně pojatým kompozitům.

Cíle bakalářské práce:

1. Definování pojmu nanokompozity, rozdělení.
2. Studium možností výroby zpevňující složky a metody výroby.
3. Popis možných mechanismů zpevnění a dopadu na strukturně-mechanické charakteristiky.

Seznam doporučené literatury:

DRÁPAL, J., KUCHAR, L., TOMÁŠEK, K., TROJANOVÁ, Z. Hořčík, jeho slitiny a binární systémy hořčík-příměs. Ostrava: VŠB Ostrava, 2004.

ASM Specialty Handbook, Magnesium and Magnesium Alloys, USA, 1999.

VRBKA, J. Mechanika kompozitů, VUT v Brně, Brno, 2008.

MICHNA, Š. a kolektiv. Encyklopedie hliníku, Adin, Prešov 2005.

Termín odevzdání bakalářské práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2017/18

V Brně, dne

L. S.

.....

prof. Ing. Ivo Dlouhý, CSc.
ředitel ústavu

.....

doc. Ing. Jaroslav Katolický, Ph.D.
děkan fakulty

ABSTRAKT

Tato práce se zabývá převážně nanokompozity s kovovou maticí (MMNC), jejichž výzkum započal teprve nedávno. V první části této práce jsou definovány kompozitní materiály obecně, přičemž větší část je věnována kompozitům s kovovou maticí (MMC), na níž jsou popsány i mechanismy zpevnění kompozitů, které se uplatňují i u kompozitů, které mají velikost výztuže v řádu nanometrů. Druhá část práce, je již zaměřena konkrétně na nanokompozity s kovovou maticí. Zde je nejdříve definován pojem nanokompozitních materiálů s kovovou maticí a jejich rozdělení, poté následuje definice výztuží, které je možné pro výrobu nanokompozitů použít, jsou zde popsány rovněž možnosti výroby těchto vyztužujících fází a také jejich vliv na strukturně mechanické vlastnosti výsledného kompozitu. Po této části následuje popis možných postupů výroby nanokompozitů s jejich výhodami a omezeními. V poslední části je nastíněno, jak by měl probíhat výzkum a vývoj těchto materiálů, aby mohly být v budoucnosti komerčně vyráběny a používány.

Klíčová slova

MMNC, MMC, hořčík, hliník, karbid křemíku, oxid hlinitý,

ABSTRACT

This bachelor thesis is focused on metal matrix nanocomposites (MMNCs), whose research has started recently. In the first part of this thesis are generally defined composite materials, the larger part is dedicated to metal matrix composites (MMCs), on which are described the strengthening mechanisms that are also applied to MMNCs. The second part of the thesis is focused specifically on MMNCs. The concept of MMNCs and their distribution is defined first, followed by a definition of the reinforcement that can be used for the production of MMNCs. There are also described the possibilities for the production of these reinforcing phases, and their influence on the structural and mechanical properties of the final MMNCs. This section is followed by a description of possible processes of MMNCs production with their advantages and limitations. The last part outlines how research and development of these materials should be carried out in order to be commercially produced and used in the future.

Keywords

MMNCs, MMCs, magnesium, aluminum, silicon carbide, aluminum oxide

Bibliografická citace

CHLUPOVÁ, M. *Nanokompozity s kovovou maticí*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2018. 61 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Josef Zapletal, Ph.D..

Čestné prohlášení

Tímto prohlašuji, že předkládanou bakalářskou práci na téma „Nanokompozity s kovovou maticí“ jsem vypracovala samostatně, s využitím uvedené odborné literatury a podkladů na základě konzultací a pod vedením vedoucího bakalářské práce.

Datum

Monika Chlupová

Poděkování

Tímto děkuji vedoucímu své bakalářské práce Ing. Josefu Zapletalovi, Ph.D. za vstřícný přístup a cenné rady a připomínky, které mi během psaní této bakalářské práce velice pomohly. Dále rovněž děkuji své rodině za nesmírnou podporu během celého studia.

OBSAH

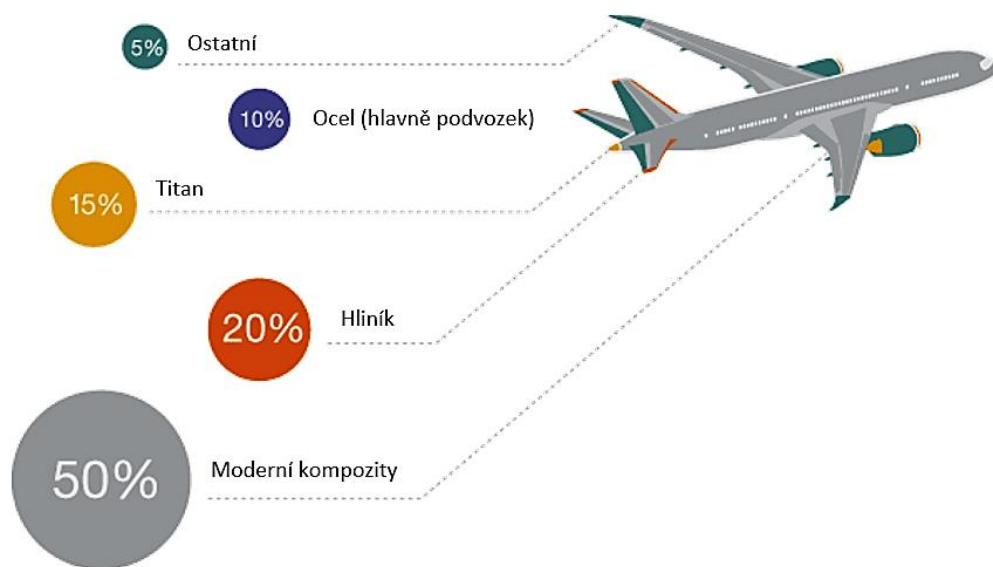
1 Úvod.....	9
2 Konvenční kompozity	11
2.1 Úvod.....	11
2.2 Matrice	12
2.2.1 Hliník a jeho slitiny	12
2.2.2 Hořčík a jeho slitiny	13
2.2.3 Ostatní kovy a jejich slitiny	14
2.3 Vyztužující fáze, jejich vliv na strukturně mechanické vlastnosti ...	15
2.3.1 Dlouhá vlákna	15
2.3.2 Krátká vlákna a whiskery	18
2.3.3 Částice	20
2.3.4 Hybridní vyztužení.....	21
2.4 Mechanismy zpevnění.....	22
2.4.1 Hlavní zpevňující mechanismy v kompozitech	22
2.5 Výroba kompozitů s kovovou maticí	25
2.5.1 Výroba dlouhoválnových kompozitů.....	25
2.5.2 Výroba krátkoválnových kompozitů.....	27
2.5.3 Výroba částicových kompozitů.....	29
3 Nanokompozity s kovovou maticí (MMNC)	31
4 Druhy zpevňujících složek, jejich výroba a dopad na strukturně mechanické vlastnosti.....	32
4.1 Nanočástice	32
4.1.1 Možnosti výroby nanočástic	33
4.1.2 Dopad na strukturně mechanické vlastnosti.....	36
4.2 Nanodestičky.....	38
4.2.1 Grafen.....	38
4.2.2 Možnosti výroby grafenových nanodestiček	38
4.2.3 Dopad na strukturně mechanické vlastnosti.....	39
4.3 Nanotrubice.....	41
4.3.1 Možnosti výroby nanotrubic	41
4.3.2 Dopad na strukturně mechanické vlastnosti kompozitu	43

5	Možnosti výroby MMNC	44
5.1	Metody výroby kompozitu s matricí v kapalném stavu	44
5.1.1	Stir casting.....	44
5.1.2	Ultrazvukové odlévání	44
5.1.3	Infiltrace roztavenou matricí	45
5.1.4	Metoda ukládání rozptýlené taveniny (disintegrated melt deposition (DMD))	45
5.1.5	Tlakové lití do formy	46
5.2	Metody výroby kompozitu s matricí v pevném stavu.....	47
5.2.1	Prášková metalurgie	47
5.2.2	Mechanické legování	47
5.2.3	Mikrovlnné slinování	47
5.2.4	Obousměrné hybridní mikrovlnné slinování.....	48
5.3	Metody výroby kompozitu s matricí v polotuhém stavu.....	48
5.3.1	Thixoprocess.....	48
5.3.2	Rheoprocessing	49
5.4	Hybridní a speciální metody výroby nanokompozitu	50
5.4.1	Proces třecího míchání (FSP).....	50
5.4.2	Opakované válcování	51
6	Předpokládaný vývoj MMNC v budoucnosti	52
7	Diskuze a závěry.....	54
8	Seznam literatury.....	56
9	Seznam použitých zkratk a symbolů	60

1 Úvod

Používání kompozitních materiálů není záležitostí poslední doby, lidstvo využívá kompozitní materiály pro různé účely už od nepaměti, a to proto, že mezi přírodní kompozity se řadí např. i dřevo, nebo kosti, které využívali už i lidé v pravěku. Avšak i začátek použití člověkem vyrobených neboli umělých kompozitů sahá daleko do historie lidstva. První kompozitní materiály se používaly především ve stavebnictví, kde tyto materiály vykazovaly velké zlepšení vlastností, které by byly nedosažitelné při použití jednotlivých složek zvlášť. Největší rozvoj v používání kompozitních materiálů však nastal až ve 20. století, když se začaly používat polymery a lidstvo již umělo komerčně vyrábět čistý hliník a hořčík. Původně byly polymerní kompozity využívány výhradně pro vojenské účely na lehká pancéřová vozidla, vrtulníky, balistickou ochranu jednotlivce atd. Teprve až od poloviny 80. let 20. století se začaly používat i v civilních oblastech jako např. letectví, stavebnictví, doprava, lodě, sportovní potřeby, lékařství. [1]

Pojem kompozitní materiály označuje heterogenní materiály, které se skládají ze dvou a více složek, které se výrazně odlišují mechanickými, fyzikálními a chemickými vlastnostmi. Tyto složky jsou matrice a vyztužující fáze. Jako matici označujeme fázi, která je spojitá a nespojitou fázi nazýváme výztuž. Výztuž má obvykle vyšší mechanické vlastnosti (modul pružnosti, pevnost, tvrdost atd.) než matrice. Spojením těchto dvou složek získáme materiál, který má lepší vlastnosti, než mají jednotlivé složky samostatně. [2]



Obrázek 1 Použití kompozitních materiálů v dopravním letadle Boeing 787, přeloženo z: [3]

Kompozitní materiály především disponují širokým spektrem užitných vlastností, které z nich dělá materiály s relativně jednoduchou materiálovou strukturou a velikou flexibilitou, takže je lze použít v mnoha aplikacích. Mezi nejvíce využívané kompozity patří polymerní kompozity, které nabízejí nízkou měrnou hmotnost, vysokou pevnost při statickém i dynamickém namáhání, vynikající odolnost vůči působení korozních prostředí, nízkou teplotní vodivost, elektrickou nevodivost a zanedbatelný útlum elektromagnetického záření. Pro tyto vlastnosti jsou s výhodou používány v letadlech jako je například Boeing 787, který je z poloviny tvořen pouze kompozitními materiály různých druhů, jak je patrné z obrázku 1. Díky nízké hmotnosti kompozitních částí letadla, se podstatně sníží spotřeba paliva. Polymerní kompozity se svou velkou odolností proti korozi výrazně zvyšují také životnost součástí a tím snižují náklady na jejich údržbu. Zároveň jsou již v dnešní době vyráběny z materiálů, které se dají po skončení užitého cyklu výrobku jednoduše recyklovat a tím nezatěžují životní prostředí. [1; 3]

Skutečnost, která odlišuje kompozity od konvenčních materiálů je taková, že kompozity jsou obvykle vyráběny jako hotový výrobek a dále se nepracovávají. Což znamená, že součásti z kompozitů musí být vyráběny na míru dané aplikaci, nejen svojí strukturou a vlastnostmi, ale i způsobem výroby. Původně se vláknové kompozity vyráběly ručním kladením výztuže do formy a následným prosycením pojivem, které již obsahovalo všechna aditiva potřebná k vytvrzení výrobku. V dnešní době je již výroba kompozitů automatizovaná a kompozity se vyrábí tažením (pultruze), navíjením atd. což si vyžádalo změnu formy vstupních materiálů. Aby se automatizovaná výroba finančně vyplatila, je silně závislá na objemu výroby, přičemž kompozity takto vyrobené mají mnohem reprodukovatelnější vlastnosti, velmi dobré (úzké) toleranční meze a existuje o nich relativně velké množství informací použitelných pro konstrukční výpočty, což u ručně vyráběných vláknových kompozitů neplatí. [1]

Pro kompozitní materiály s kovovou maticí (MMC) je charakteristické, že se vyrábějí mechanickým mísením jednotlivých složek, čímž se podstatně liší od slitin, které mohou být také heterogenní, ale jednotlivé složky v nich vznikají fázovými přeměnami. Výjimkou z této charakteristiky jsou kompozity vyráběné metodou *in situ*, což v překladu znamená „na místě“. *In situ* je metoda, která využívá buď usměrněného tuhnutí, čímž je schopna dosáhnout struktury velmi podobné vláknovým kompozitům, nebo chemické reakce například mezi kovovou taveninou a plynem, při které vznikne vyztužující fáze přímo v materiálu, bez mechanického mísení složek. [2]

Kompozity se dají rozdělit dvěma způsoby. Zaprvé podle materiálu matrice, na kompozity s kovovou, keramickou nebo organickou maticí, které zahrnují kompozity s polymerní nebo uhlíkovou maticí. Zadruhé podle druhu vyztužující fáze na částicově vyztužené kompozity, kompozity vyztužené pomocí krátkých vláken (whiskerů), kompozity vyztužené dlouhými vlákny a tkané kompozity.



Obrázek 2 Rozdělení kompozitních materiálů [2]

V poslední době probíhá výzkum nanokompozitů s kovovou maticí (MMNC). Tyto materiály mají odstranit omezení MMC, které spočívá v nižší tažnosti a houževnatosti v porovnání s nevyztuženou maticí a nadměrnému opotřebovávání součástí a nástrojů pro obrábění. Tato omezení lze odstranit právě zmenšením vyztužujících fází až řádově na nanometry (<100 nm). Takovýmto zmenšením výztuže dosáhneme materiálu, který má vyšší pevnost v tahu, tvrdost, rozměrovou stálost a zároveň dobrou tažnost a lomovou houževnatost jak při pokojových, tak i při vysokých teplotách. Předpokladem pro zajištění těchto vlastností je zvolení správné výrobní metody, aby vznikla co nejlepší vazba mezi výztuží a maticí. [4]

2 Konvenční kompozity

2.1 Úvod

Historicky první moderní kompozity byli dlouhvláknové kompozity s polymerní matricí, na kterých byly definovány některé základní pojmy. Mezi tyto pojmy patří specifický modul pružnosti definovaný jako poměr modulu pružnosti E a hustoty ρ ,

$$E_{spec.} = \frac{E}{\rho} \quad (1)$$

nebo pomocí gravitačního zrychlení g jako:

$$E_{spec.} = \frac{E}{\rho \cdot g}. \quad (2)$$

Další důležitá vlastnost je specifická pevnost, která je definovaná podobně jako specifický modul pružnosti:

$$\sigma_{spec.} = \frac{\sigma_k}{\rho} \quad (3)$$

nebo

$$\sigma_{spec.} = \frac{\sigma_k}{\rho \cdot g}, \quad (4)$$

kde σ_k je napětí na mezi kluzu.

Velmi důležitý strukturní parametr je obsah vyztužujících vláken, pro jehož vyjádření je využíván objemový zlomek vláken

$$v_f = \frac{V_f}{V_{celk}}, \quad (5)$$

kde V_f označuje objem vláken obsažených v kompozitu a V_{celk} je celkový objem kompozitu. Poté platí, že $V_{celk} = V_f + V_m$, kde V_m označuje objem matrice. Pokud bude vláknový kompozit namáhán tlakem či ohybem, pak musíme brát v potaz kritické napětí, vyjádřené jednoduchou úvahou navrženou Kawem, která využívá Eulerovu rovnici pro napětí, při kterém dojde k elastickému kolapsu válcového tělesa zatíženého tlakem ve směru hlavní osy

$$\sigma_{krit} = \frac{\pi^2 \cdot E \cdot I}{L^2}, \quad (6)$$

kde L je délka válce a I je moment setrvačnosti jeho průřezu, který lze vyjádřit pomocí průměru válce d jako

$$I = \pi \cdot \frac{d^4}{64}. \quad (7)$$

Z rovnice (7) lze vyjádřit vliv průměru vlákna na chování kompozitu s jednosměrně orientovanými vlákny v tlaku. Je-li v takové kompozitní vrstvě s daným v_f , N vláken o průměru d , pak je možno dosáhnout stejných vlastností vrstvy použitím n vláken o průměru D

$$n = N \cdot \left(\frac{d}{D}\right)^2. \quad (8)$$

Všechny tyto vztahy popisuje prof. Jančář v Úvodu do materiálového inženýrství polymerních kompozitů. [1]

Pokusy o vytvoření moderních MMC, začaly na konci 50. a na začátku 60. let 20. století. První vyrobené MMC byli s hliníkovou maticí a bórovými vlákny, která časem nahradila vlákna karbidu křemíku (SiC). U těchto kompozitů byly popsány a vyřešeny problémy spojené se zpracováním, poškozením vláken a interakcemi vlákna s maticí, čímž vznikly velmi drahé, ale použitelné materiály, například pro 243 konstrukčních prvků na vesmírných raketoplánech. Po krátké pauze v sedmdesátých letech se začaly vyvíjet kompozity vyztužené pomocí krátkých vláken neboli whiskerů karbidu křemíku (SiC). Avšak kvůli jejich vysoké ceně a obtížně odstranitelné deformaci při tuhnutí, se začaly vyvíjet částicové kompozity. Ty měli srovnatelnou pevnost a tuhost, při podstatně nižší ceně a jednodušší výrobě. Vývoj vláknově i částicově vyztužených MMC pokračoval, a kromě kompozitů s hliníkovou maticí, se začaly vyrábět i kompozity s titanovou, hořčíkovou, železnou, nebo měděnou maticí. Tyto kompozity našly uplatnění např. v automobilovém průmyslu (na brzdy, hnací hřídele a vložky válců), v leteckém průmyslu a později, když se zjistilo, že přidáním různých výztuží můžeme měnit fyzikální a mechanické vlastnosti, se kompozity začaly používat i jako obaly elektronického systému nebo pro teplotní aplikace. [5]



Obrázek 3 Kompozitní brzdy s keramickou maticí a uhlíkovými vlákny ¹

2.2 Matrice

2.2.1 Hliník a jeho slitiny

Hliník je po železe je druhý nejvíce používaný kov na světě, a to hlavně kvůli jeho dobré tepelné a elektrické vodivosti, nízké měrné hmotnosti a zároveň vysoké měrné pevnosti, snadné zpracovatelnosti a recyklovatelnosti a slitiny, které neobsahují měď také velmi dobře odolávají korozi i v kyselých atmosférách a látkách. Za normálních teplot je to velmi stabilní kov, protože si na svém povrchu vytváří tenkou vrstvu oxidu Al_2O_3 , která brání vzniku hlubší oxidace a tím i následné degradaci hliníku. Díky těmto vlastnostem je buď v čisté formě, anebo v podobě slitin používán v automobilovém, leteckém a potravinářském průmyslu a pro elektrotechnické součásti, hlavně jako levnější a lehčí náhrada měděných vodičů. [2]

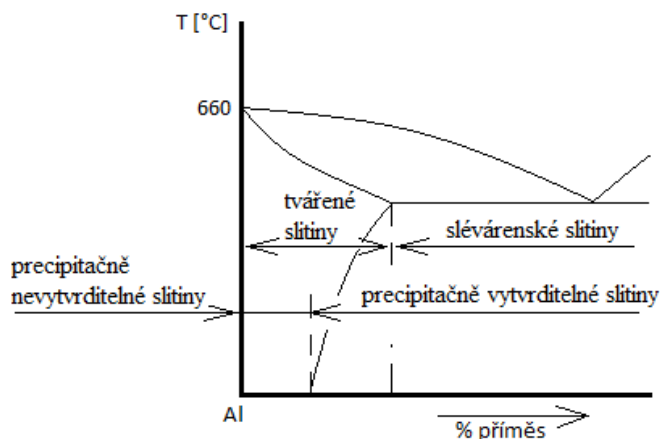
Tabulka 1 Fyzikální vlastnosti nejpoužívanějších kovových matic [2; 6; 7]

	ρ [kg/m ³]	T_m [°C]	α [K ⁻¹]	λ [W/(m*K)]	γ [S/m]
<i>Hliník</i>	2700	660	$24 \cdot 10^{-6}$	237	$37,7 \cdot 10^6$
<i>Hořčík</i>	1738	650	$26,1 \cdot 10^{-6}$	156	$2,24 \cdot 10^7$
<i>Titan</i>	4505	1668	$9 \cdot 10^{-6}$	21,9	$2,6 \cdot 10^6$

¹ Obrázek je převzat z webové stránky <http://blog.auto.cz/stealth/2016/04/bmw-m3-do-detailu-cast-prvni-rizeni/>

Mechanické vlastnosti hliníku jsou silně závislé na druhu slitiny a procesu tepelného zpracování. Například mez pevnosti v tahu u hliníku v měkkém stavu je kolem 70 MPa a ve stavu po tváření za studena se pohybuje kolem 130 MPa [2].

Binární rovnovážný diagram Al slitin je ve většině případů s částečnou rozpustností zleva a se změnou rozpustnosti v tuhém stavu, podle čehož lze rozdělit slitiny Al na slévarenské, tvářené, precipitačně vytvrditelné a precipitačně nevytvrditelné slitiny. Jak je znázorněno na obrázku 4.



Obrázek 4 Binární rovnovážný diagram Al - příměs

Pro matrice MMC se nejčastěji používají slitiny hliníku s křemíkem. Hliníkové slitiny s velkým obsahem křemíku zlepšují slévatelnost a snižují chemickou interakci s výtzužemi z SiC během tavby. Běžně se pro kompozitní matrice používají slitiny hliníku A359, A360 a A380. Modifikace těchto slitin mají vždy vyšší obsah křemíku a občas i vyšší obsah hořčíku nebo manganu a nižší obsah mědi. Pro infiltrační lití se často používá slitina A356 což je obvykle používaný materiál pro teplotní aplikace. Na polotovary matrice pro následné termomechanické zpracování jsou často využívány tvárné slitiny (v tomto případě duraly) obsahující hořčík jako 2024 (AlCu4Mg) a 6061 (AlMg1SiCu). Polotovary pro výrobu MMC práškovou metalurgií jsou buď z konvenčních tvárných slitin, nebo jsou modifikovány pro optimální použití jako MMC matrice. Často takováto modifikace zahrnuje snížení koncentrace příměsí, která je přidávána pro zjemnění zrna, protože tuto funkci nahradí výtzužující částice. [5]

Slitiny hliníku mohou být rozděleny na komerční slitiny, slitiny s nízkou hustotou a vysokým modulem pružnosti a vysokoteplotní slitiny. Komerční slitiny jsou slitiny zobrazené v binárním rovnovážném diagramu hliník-příměs na obrázku 4. Slitiny s nízkou hustotou a vysokým modulem pružnosti jsou slitiny s obsahem lithia, které má vysokou rozpustnost v hliníku v tuhém stavu. Proto lze tyto slitiny vytvrdzovat stárnutím v důsledku precipitace metastabilní fáze δ' (Al_3Li), která je koherentní neboli téměř plynule navazuje na matici. Díky těmto vlastnostem v minulosti probíhal vývoj těchto slitin pro použití v letectví a kosmonautice. A na závěr vysokoteplotní slitiny, které jsou vyvíjeny, protože komerční slitiny a slitiny s nízkou hustotou a vysokým modulem pružnosti nemohou být použity při více než 150 °C, v důsledku rychlého zhrubnutí precipitátů a ztráty mechanických vlastností. Jako vysokoteplotní slitiny se používají slitiny hliníku a skandia (Sc), které mohou být použity až do teplot okolo 315 °C. [5]

2.2.2 Hořčík a jeho slitiny

Hořčík je nejlehčí konstrukční kov, který se používá pro výrobu slitin používaných v leteckém průmyslu, legování hliníkových slitin, odsíření surového železa a také na výrobu antikoročních Mg anod a legování slitin jiných neželezných kovů než Al. [8]

Hořík má hexagonální strukturu s nejtěsnějším uspořádáním, což zapříčiňuje, jeho nízkou tažnost. Při teplotě okolo 635 °C se může na vzduchu vznítit. Základní fyzikální a mechanické vlastnosti jsou uvedeny v tabulce 1 a v tabulce 2. [7]

Tabulka 2 Základní mechanické vlastnosti hoříku v různých formách [7]

<i>Forma hoříku</i>	<i>R_e [MPa]</i>	<i>R_{et} [MPa]</i>	<i>R_m [MPa]</i>	<i>A [%]</i>	<i>HBW 10/500</i>
<i>Odlévaný</i>	21	21	90	2 až 6	30
<i>Protlačovaný</i>	65 až 105	34 až 55	165 až 205	5 až 8	35
<i>Žíhané plechy</i>	90 až 105	69 až 83	160 až 195	3 až 15	40 až 41

Vliv prvků nejčastěji se vyskytujících v hoříkových slitinách uvedené z [7] :

Hliník: nejčastější legující prvek, základ litých slitin, max. rozpustnost v hoříku je 12,7 hm.%, slitiny s obsahem nad 6 hm. % Al mohou být tepelně zpracovány, zlepšuje pevnost, odolnost proti tečení je omezena, kvůli špatné teplotní stabilitě intermetalické fáze Mg₁₇Al₁₂.

Mangan: používá se v kombinaci s dalším prvkem např. Al, kde tvoří sloučeniny MnAl, MnAl₆ nebo MnAl₄. U slitin MgAl a MgAlZn zvyšuje napětí na mezi kluzu a odolnost proti korozi ve slané vodě. Max. obsah Mn je 1,2-2 hm. %.

Křemík: snižuje viskozitu taveniny, když je ve slitině železo, tak snižuje odolnost proti korozi

Stříbro: zpevňuje procesem stárnutí a u slitin obsahujících Thorium, nebo vzácné zeminy zlepšuje vlastnosti za vyšších teplot.

Zinek: nejčastěji používaný legující prvek spolu s hliníkem např. ve slitině AZ91, nebo se zirkoniem a thoriem.

Zirkonium: velmi důležitý legující prvek pro zjemnění zrna, ale tento efekt má pouze pokud je rozpuštěno v tuhém roztoku. Zirkonium obsažené ve stabilních sloučeninách nemá žádný vliv na velikost zrna, proto může být použito pouze v kombinaci se zinkem, vzácnými zeminami, thoriem a yttriem. Prvky jako je hliník, mangan, železo, křemík, uhlík, dusík, kyslík a vodík vytváří se zirkoniem stabilní sloučeniny a tím snižují jeho vliv na zjemnění zrna.

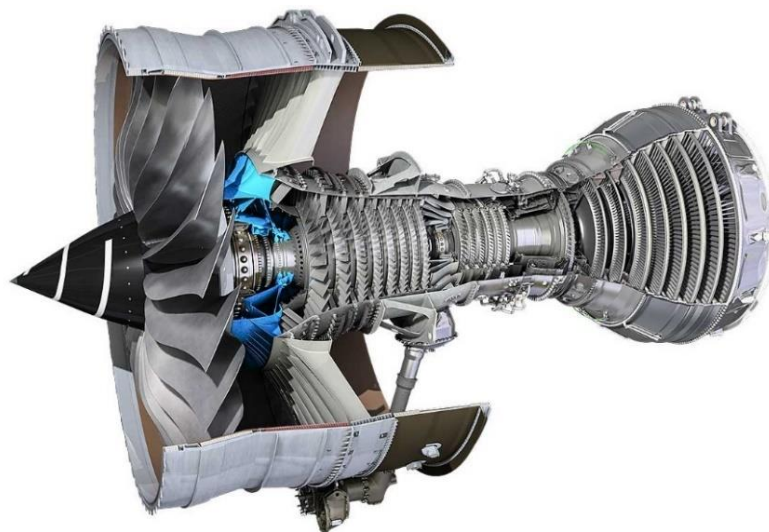
Lithium: jediný legující prvek, jehož přidáním se sníží hustota až pod hodnotu hustoty čistého hoříku. Rozpustnost při pokojové teplotě je až 5,5 hm. %. Lithium v hoříku snižuje pevnost, ale zvyšuje tažnost a tím zlepšuje elastické vlastnosti.

2.2.3 Ostatní kovy a jejich slitiny

Dále se jako matrice používá například titan, železo, kobalt, měď, stříbro nebo beryllium. Kompozity s matricí z mědi, stříbra nebo beryllia se používají hlavně pro teplotní aplikace a elektrické kontakty. Tam, kde je požadovaná velká odolnost proti opotřebení, (například u kladek a nástrojů) se používá jako matrice železo. Titanové matrice jsou používány hlavně pro automobilový a letecký průmysl. [5]

Z ostatních kovů a jejich slitin využívaných pro výrobu MMC je nejčastěji používán titan. Titan se používá díky jeho nízké měrné hmotnosti a vysoké měrné pevnosti, která je srovnatelná nebo i vyšší než měrná pevnost oceli. Takto vysokou měrnou pevnost si titan zachovává jak při vysokých teplotách (450–600 °C), tak i při nízkých teplotách pod bodem mrazu. Zároveň má titan vynikající korozivzdornost. Titan má i své nevýhody a těmi jsou špatná obrobiteľnosť, nízký modul pružnosti ($E = 115 \text{ GPa}$) a vysoká reaktivita s plyny a žáruvzdornou vyzdívkou pecí za teplot nad 700 °C. Kvůli těmto nevýhodám se titan musí odlévat ve vakuu nebo v ochranné atmosféře argonu a při tavném svařování výrazně hrubne zrno a vznikají nepříznivé fázové přeměny při chladnutí spoje, což výrazně zvyšuje náklady na výrobu a zpracování titanu. [9]

Titan existuje ve dvou modifikacích, které se označují jako α a β . Modifikace α je stabilní do 882,5 °C a má hexagonální krystalickou mřížku. Modifikace β je stabilní od 882,5 °C až do teploty tání a má bcc krystalovou mřížku. Pak vznikají slitiny titanu, které jsou α , pseudo α , β , pseudo β , nebo $\alpha+\beta$. To, jaká slitina vznikne určují přísadové prvky tzv. stabilizátory. [9]



Obrázek 5 Průřez leteckým turbínovým motorem Rolls-Royce Trent XWB²

Titanové kompozity jsou vyvíjeny hlavně pro vysokoteplotní letecké aplikace a rotační komponenty pro moderní motory s plynovou turbínou, takovou jako je na obrázku 5. Nejběžnější titanové slitiny používané pro kompozitní materiály jsou Ti-6Al-4V a Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al. Pokud jsou tyto slitiny vyztuženy monofilamenty SiC, pak vykazují dobrou tažnost při pokojové teplotě. Když jsou požadovány kompozity s vysokou specifickou pevností a specifickým modulem pružnosti při vysokých teplotách, musí se použít tzv. titanové aluminidy. Pokud tyto aluminidy obsahují niob, pak je výhodné je použít pro kompozity vyztužené kontinuálními vlákny, a to díky přítomnosti ortorombické (O) fáze založené na sloučenině Ti₃AlNb. Orthorombické slitiny jako Ti-22Al-23Nb mají dobrou odolnost proti tečení, pevnost v tahu, tvárnost a termomechanické únavové chování. Vzhledem k atraktivní kombinaci tažnosti při pokojové teplotě a pevnosti při zvýšené teplotě jsou O-slitiny vhodné jako matrice kontinuálně vyztužených kompozitů. Pro toto použití jsou vhodné také protože mají sníženou reaktivnost s vlákny SiC a vyšší korozivzdornost. [5]

2.3 Vyztužující fáze, jejich vliv na strukturně mechanické vlastnosti

2.3.1 Dlouhá vlákna

Kompozity s polymerní matricí nejčastěji využívají skleněná a uhlíková vlákna. Dále také aramidová (komerčně označená KEVLAR), borová, SiC a Al₂O₃ vlákna. Dlouho-vláknové tažené kompozity s polymerní matricí využívají hlavně skleněná, uhlíková a grafitová vlákna. Ostatní vlákna se pro tažené dlouho-vláknové kompozity používají jen ve specifických případech. [1]

Skleněná vlákna mají nejčastěji průměr 3,5–20 μm. Pro použití v kompozitech se tato vlákna lubrikují, aby se s nimi lépe manipulovalo, a opatřují se apretační vrstvou, aby byla zajištěna vazba mezi vláknem a pryskyřicí. Nejběžnější skleněná vlákna jsou vyráběny ze skla označovaného jako E sklo (základem je soustava oxidů SiO₂.Al₂O₃.CaO.MgO.B₂O₃). [1]

² obrázek vložen z: <http://evolution.skf.com/cs/spoluprace-se-rolls-royce-pokracuje/>

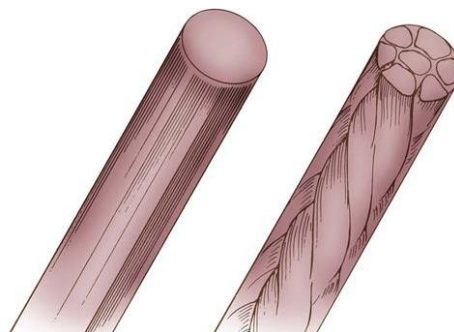
Uhlíková vlákna se od grafitových vláken liší tím, že nemají čistě hexagonální krystalickou mřížku, ale vyskytují se v nich tzv. aromatické vrstvy. Tyto vrstvy se vyznačují tím, že obsahují pouze atomy uhlíku, které jsou orientovány ve směru podélné osy vlákna, což se projevuje značně anizotropními vlastnostmi. Anizotropie se projevuje i u koef. tepelné roztažnosti, v podélném směru vlákna je záporný a v příčném směru je kladný. Díky této anizotropii můžeme pouhou vhodnou orientací měnit vlastnosti v široké škále. Uhlíková vlákna jsou křehčí než skleněná a rovněž jsou desetinásobně až stonásobně dražší než skleněná vlákna, avšak díky jejich vlastnostem se kompozitní materiály vyztužené těmito vlákny vyplatí používat. [1; 9]

Tabulka 3 Vlákná používaná převážně pro kompozity s polymerní matricí a jejich vlastnosti [1; 5]

<i>Vláknó</i>	ρ [kg/m ³]	R_m [GPa]	E [GPa]	T_m [°C]	α [K ⁻¹]
<i>Skleněné</i>	2500	3,5	70–80	700	$5 \cdot 10^{-6}$
<i>Uhlíkové</i>	1600	2,5–3,5	250–300	3650	0 až $-1 \cdot 10^{-6}$
<i>Grafitové</i>	2000	2–2,5	400–500	3650	0 až $-1 \cdot 10^{-6}$
<i>Aramidové</i>	1400	3–3,5	70–180	$\approx 450^*$	-

*Aramidová vlákna nemají teplotu tání, pouze při 450 °C degradují

Pro dlouhovláknové MMC jsou komerčně dostupné čtyři hlavní druhy materiálů vláken. Což jsou, oxidická vlákna založena převážně na Al a Al-Si systémech, SiC bezkyslíkaté systémy, bórová vlákna a uhlíková vlákna. Vlákná mají buď podobu monofilamentů nebo multifilamentů. Multifilament je vlákno, které je složeno z více vláken velmi malých průměrů (<20 μm) a monofilament je samostatné vlákno většího průměru, jak je znázorněno na obrázku 6. [5]



Obrázek 6 Vlevo monofilament, vpravo multifilament³

Oxidická hliníková a hliníkovo-křemíková vlákna

Vyrábí se ve dvou variantách, polykrystalické a monokrystalické. Polykrystalická vlákna se vyrábí sprádkáním a následným tepelným zpracováním chemicky vytvořených prekurzorů, které jsou vytvořeny ze sol-gelu. Tato vlákna mají velmi jemnou mikrostrukturu s velikostí zrn v řádech nanometrů, což u nich zaručuje dobrou pevnost v tahu (> 2 GPa). Používají se pro zpevnění Al slitin, ale musí se posoudit jejich reaktivnost s některými přísadami v Al slitinách (např. hořčík). Pokud jsou tato vlákna spojená k sobě do rovingů a potažena polymerní vrstvou, pak je možné je navinout na cívku nebo splétat do tkanin, pásků, rukávů a dalších tvarů. Monokrystalická vlákna o průměru 125 μm jsou vyráběna přímým růstem z roztaveného oxidu. Dosahují nejvyšších hodnot meze pevnosti (3 500 MPa) a modulu pružnosti v tahu (460 GPa). Oba druhy těchto vláken jsou používány tam, kde je požadována nízká hustota, vysoká pevnost v tahu a tlaku a vysoká tuhost kompozitu. Díky silné vazbě mezi Al a Al₂O₃ mají tyto kompozity dobré vlastnosti i mimo směr vláken a jsou chemicky stabilní i při vyšších teplotách. [5]

³ obrázek 6 je převzat z <https://basicmedicalkey.com/sutures-needles-and-instruments/>

SiC vlákna

Stejně jako u oxidických hliníkových vláken i zde existují obě varianty, ve kterých se SiC vlákna vyrábí (polykrystalická a monokrystalická vlákna). Výroba polykrystalických vláken je téměř stejná jako u oxidických hliníkových vláken s tím rozdílem, že u SiC vláken se používají polymerní prekurzory. Monokrystalická vlákna jsou vyráběna procesem kontinuálního chemického nanášení, při kterém na povrchu ohřátého podkladu působí směs vodíku a chlorovaných alkylsilanů. Podklad tvoří jádro vlákna a může to být buď wolframové nebo spřádáné uhlíkové vlákno. SiC vlákna se používají například pro vyztužení slitin titanu, kde nízká hustota, vysoká pevnost v tahu, vysoká tuhost a zvýšená teplota představují potenciál k velké úspoře hmotnosti pro vysokorychlostní rotující tryskový motor. Aby se vnější zatížení dobře přenášelo z matrice na vlákno, musí být vlákna pokryta speciálním povlakem, aby se vytvořil slabě spojený systém rozhraní, který navíc plní funkci ochranné difuzní bariéry. [5]

Bórová vlákna

Vyrábějí se v průměrech 100 a 140 μm , chemickým vylučováním z plynné fáze na tenký wolframový drát. Používají se při zpevňování slitin hliníku, protože zapříčiňují nízkou hustotu, vysokou pevnost v tahu a tlaku a vysokou tuhost. Vlákno nepokryté ochrannou vrstvou B_4C nebo SiC se smí při výrobě MMC použít pouze v procesech, kde nedochází k roztavení matrice, aby reakce s matricí neničila vlastnosti vlákna. [5]

Uhlíková vlákna

Pro výrobu kompozitů jsou k dispozici dva rozdílné typy uhlíkových vláken, polyakrylonitrile (PAN) a roztečné vlákno. PAN má vyšší pevnost, nižší modul pružnosti s malou grafitizací povrchu vlákna, zatímco roztečné vlákno se střední pevností má vysoký modul pružnosti s vyšší úrovní povrchové grafitizace. Díky vysoké pevnosti, modulu pružnosti, nízkému koeficientu tepelné roztažnosti, nízké hustotě a ceně, představují tato vlákna výbornou volbu pro zpevnění kovů. Zatím je však jejich použití pro tyto účely pouze ve stádiu výzkumu. Mezi hlavní problémy, které ještě musí být vyřešeny, než se tyto kompozity budou moci používat pro průmyslové aplikace patří vysoká reaktivita během výroby MMC, při zvýšených teplotách snížená odolnost proti oxidaci vláken a snížená odolnost proti korozi v důsledku nekoherentní galvanické vazby mezi uhlíkem a kovovou matricí. [5]

Aramidová vlákna

První aramidová vlákna, která se začala vyrábět na začátku 70. let jsou označována jako Kevlar, z počátku byla používána hlavně pro zpevňování pneumatik a plastů. Jejich nízká hustota, vysoká pevnost a houževnatost však vedly k jejich použití v kompozitech, balistických aplikacích, lanech, kabelech a ochranném oblečení (např. neprůstřelné vesty). Aramidová vlákna se dělí podle druhu jader uhlovodíkových řetězců na meta-aramidy a para-aramidy. Meta-aramidy mají jádro z metalfenylen-izoftalamidu (MPIA) a vynikají teplotní odolností a elektroizolačními schopnostmi, zatímco para-aramidy mají jádro z p-fenylen-terftalamidu (PPTA) a disponují podstatně vyšší pevností v tahu a vyšším modulem pružnosti. Pro kompozitní účely se používají převážně para-aramidová vlákna což je např. Kevlar, Twaron a další. [5]

Tabulka 4 Základní vlastnosti komerčně vyráběných vláken

Obchodní název	Výrobce	Složení [obj. %]	AGS [nm]	ρ [g/cm ³]	E [GPa]	R_m [MPa]	α [10 ⁻⁶ /K]
<i>Vlákna na bázi oxidu hlinitého a oxidu křemičitého</i>							
Altex	Sumitomo	85 Al ₂ O ₃ 15 SiO ₂	25	3.3	210	2 000	7.9
Nextel 440	3M	70 Al ₂ O ₃ 28 SiO ₂ 2 B ₂ O ₃	<500	3.05	190	2 000	5.3
<i>Vlákna na bázi hliníku</i>							
Nextel 610	3M	>99 Al ₂ O ₃	100	3.9	373	3 100	7.9
Saphikon	Saphikon	100 Al ₂ O ₃	monokrystal	3.98	460	3 500	9.0
<i>Vlákna na bázi karbidu křemíku</i>							
Nicalon NL 200	Nippon Carbon	Si-C-O, 10 O	2	2,55	220	3 000	3,2
Sigma1140	DERA	≈100 SiC,	monokrystal	3,3	425	3 500	
<i>Vlákna na bázi bóru</i>							
Boron	Textron	100 % B	2	2,57	400	3 600	4,5
<i>Vlákna na bázi uhlíku</i>							
T300	Amoco	92 C, 8 N	2	1,76	231	3 650	-0,6
P120	Amoco	99 % C	80	2,17	830	2 410	-1,45

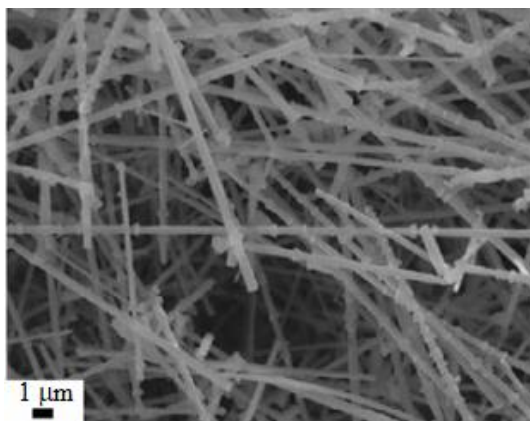
2.3.2 Krátká vlákna a whiskery

Rozdíl mezi krátkými vlákny a whiskery je ten, že krátká vlákna se vyrábí převážně nasekáním dlouhých vláken na menší části, zatímco whiskery jsou vyráběny růstem krystalu z přesycených plynů, nebo elektrolýzou z roztoků či pevných látek. Whiskery jsou zpravidla jemnější než krátká vlákna, proto u nich hrozí potenciální nebezpečí, že budou vdechnuty a jelikož se nedokážou rozložit v plicích, tak mohou být karcinogenní, což ale zatím nebylo prokázáno. [10]

Kompozity vyztužené krátkými vlákny se s vlastnostmi pohybují mezi částicovými a dlouhovláknovými kompozity. Zatímco částicové kompozity mají téměř izotropní vlastnosti, tak dlouho vláknové kompozity mají extrémně anizotropní vlastnosti (vysoká pevnost ve směru vláken a velmi nízká pevnost ve směru kolmém na směr vláken). Použitím krátkých vláken je možné přizpůsobovat mechanické vlastnosti podle potřeby, a to pomocí změny množství, druhu a rozložení vláken. Jelikož se krátká vlákna vyrábí většinou nasekáním dlouhých vláken jsou vlastnosti vláken popsány v tabulce 6. [10]

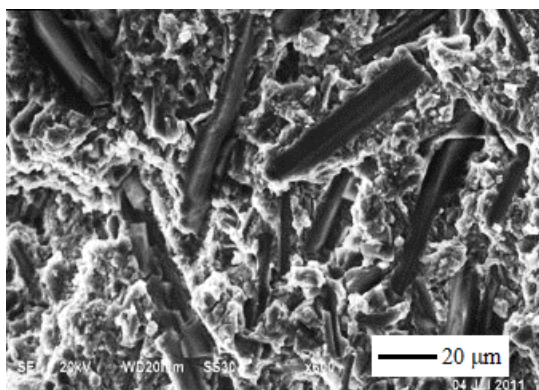
Při deformaci kompozitu se plasticky deformuje pouze matrice, u krátkých keramických vláken byla zatím prokázána pouze elastická deformace. [11]

Whiskery jsou malé krystaly v podobě tyčinek s poměrem stran nad 10 a s průměrem okolo 1 μm a délkou až několik mm, jak je vidět i na obrázku 7. Díky výrobnímu postupu, který je popsán výše, mají whiskery velmi nízkou hustotu defektů. Kromě běžně používaných SiC a Si₃N₄ whiskerů je zajímavé také použití kombinací 9Al₂O₃ x B₂O₃ a K₂O x TiO₂. [10]



Obrázek 7 SiC whiskery⁴

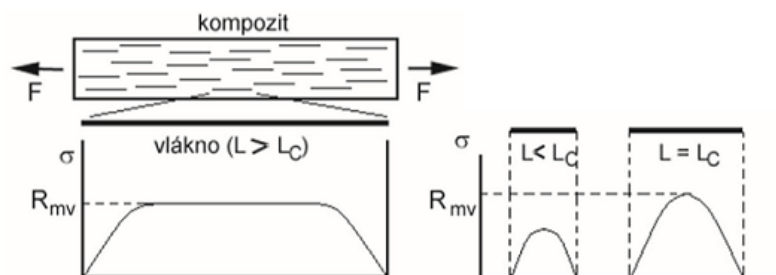
MMC s hořčikovou maticí, které jsou vyztuženy SiC whiskery, vykazují nejlepší mechanické vlastnosti ze všech nespojitě vyztužených MMC s Mg maticí, a to díky jejich vysoké pevnosti v tahu, vysokému modulu pružnosti a vynikající chemické stabilitě v hořčikové matici. Tyto vlastnosti SiC whiskerů vedou k tomu, že výsledný kompozit má vysokou specifickou pevnost a tuhost, vysokou odolnost proti opotřebení a nízký koeficient teplotní roztažnosti. Jediné, co omezuje komerční použití SiC whiskerů je jejich vysoká cena. Jako alternativa mohou být použity whiskery z $\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$, nebo $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$, které mají velmi podobné mechanické vlastnosti jako SiC a zároveň daleko nižší cenu, což je dělá velice atraktivními. Avšak výzkum hořčikových MMC vyztužených $\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$ whiskery v současné době neprobíhá, jelikož při výzkumu MMC s hliníkovou maticí vyztuženou těmito whiskery při použití hliníkové slitiny obsahující hořčík začaly vznikat reakce mezi maticí a whiskery, což vedlo k výraznému zhoršení výsledných vlastností MMC. Proto se v současné době pochybuje, zda jsou $\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$ whiskery vhodné pro použití v hořčikových MMC. [12; 13]



Obrázek 8 Lomová plocha polotovaru kompozitu s AZ31B maticí vyztuženou $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$ whiskery [13]

Aby vznikl správný kontakt matrice s vlákny musí mezi nimi vzniknout kvalitní vzájemná vazba. Ta může být mechanická, fyzikální či chemická. Přičemž čistě mechanická vazba je vazbou nejslabší a vzniká u vzájemně inertních fází, tedy u keramických kompozitů. Fyzikální vazby, které jsou založeny například na dipól-dipólových interakcích nebo vodíkových vazbách a jsou významné převážně pro polymerní kompozity. Chemické vazby mají obvykle dvě fáze, v první fázi složky obou fází vzájemně difundují a tvoří tuhé roztoky a v druhé fázi vznikne chemická reakce, která vede ke vzniku mezivrstvy reakčního produktu. Hliníkové i hořčikové slitiny jsou poměrně reaktivní, a proto u těchto MMC mohou probíhat různé chemické reakce. Chemická vazba je nejsilnější vazbou, pokud má reakční mezivrstva optimální tloušťku. [2]

⁴ Zdroj: https://www.researchgate.net/figure/SEM-micrograph-of-the-synthesized-SiC-whiskers_fig4_261770483



Obrázek 9 Rozložení napětí σ ve vláknech délky L u kompozitu zatíženého maximální silou R_{mv} [2]

Kromě chemické povahy vláken, hraje významnou roli v pevnosti kompozitu také délka vláken. V případě, že kompozit zatěžujeme, je toto zatížení částečně přenášeno na vlákna. A proto, je nutné, aby vlákna přenášela co největší část celkového zatížení. Rozložení napětí ve vláknech kompozitu zatíženého maximální možnou silou je zobrazen na obrázku 9. Když je dosaženo maximálního zatížení kompozitu, tak nejprve začínají praskat vlákna, a právě proto maximální napětí odpovídá mezi pevnosti vláken R_{mv} . Z obrázku je rovněž patrné, že na koncích vláken je nulové napětí, které postupně roste k maximální hodnotě směrem do středu vlákna. Z čehož je možné vyvodit, že konce vlákna se na přenosu zatížení příliš nepodílejí, tudíž čím delší jsou vlákna, tím je vyztužení efektivnější, a také, že existuje kritická délka vlákna L_C , která značí minimální délku, při níž jsou vlákna schopna přenášet napětí až do jejich meze pevnosti. Pokud jsou vlákna kratší než L_C , pak neprasknou ani při maximálním zatížení kompozitu a jejich vysoká pevnost, tak není účinně využita. Kritická délka vláken o průměru d a pevnosti R_{mv} lze přibližně určit z následujícího vztahu:

$$L_C = \frac{R_{mv} \cdot d}{2\tau_m}, \quad (9)$$

kde τ_m značí mez kluzu matrice ve smyku. [2]

Různou orientací krátkých vláken můžeme měnit vlastnosti výsledného kompozitu v různých směrech. Pokud orientujeme vlákna jedním směrem, pak vznikne zcela anizotropní kompozit, vysoce pevný a tuhý pouze v jednom směru. Pokud vlákna spleteme, pak výsledný kompozit bude vysoce pevný a tuhý ve dvou směrech. Pokud je vyžadováno, aby výsledný kompozit měl zcela izotropní vlastnosti, tak krátká vlákna uspořádáme zcela náhodně. [2]

2.3.3 Částice

Částicové kompozity našly uplatnění v řadě leteckých a průmyslových aplikacích, díky tomu, že nabízejí širokou škálu atraktivních materiálových vlastností, kterých by nebylo možné dosáhnout použitím konvenčních nevyztužených slitin. Tyto materiálové vlastnosti jsou přímo závislé na vazbě mezi matricí a vyztuží. Ale i na tvaru, velikosti a množství částic v matrici. [5]

Částice jsou definovány tak, že jeden rozměr útvaru výrazně nepřesahuje ostatní rozměry. Částice mohou mít kulovitý, destičkovitý, tyčinkovitý i nepravidelný tvar. [2]

Jako materiál pro vyztuže jsou využívány tvrdé keramické částice, které jsou obvykle používány při broušení a leštění, kovové částice se nepoužívají, protože by zhoršovaly korozivzdornost kompozitů. Jsou čtyři druhy materiálů, které se pro tyto účely používají: nitridy (BN, AlN, TiN, ZrN), karbidy (B_4C , ZrC, SiC, TiC), oxidy (ZrO_2 , Al_2O_3 , Cr_2O_3) a boridy (TiB_2 , ZrB_2 , WB). Nejčastěji se však používají Al_2O_3 a SiC částice. Při volbě materiálu částic musí být posouzena chemická reaktivita částic s matricí. Pro dosažení vysokých mechanických vlastností je potřebný vznik reakční vrstvy mezi matricí a částicí, aby docházelo k přenosu vnějšího a vnitřního (tepelného) napětí. Vlastnosti kompozitu také ovlivňuje velikost a tvar částic. Obvykle je upřednostňován destičkovitý tvar částic, protože umožňuje lepší kontakt s krystalovou

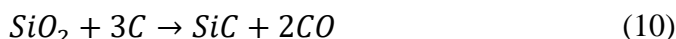
rovinou, který je nutný pro dobré spojení částice s matricí. Tvarům částic s ostrými hranami je nutné se vyhnout, protože na ostré hraně se při zatěžování může koncentrovat napětí a v důsledku toho, může vzniknout trhлина, která se začne šířit dál do materiálu, až dojde k lomu. [10]

Hořčíková tavenina je velice reaktivní, a proto se dobře spojuje se všemi výše uvedenými materiály, které se používají pro částice. Avšak je tak moc reaktivní, že při delším kontaktu částice s taveninou je schopna částici rozpustit. Částice by rovněž měli mít podobnou hustotu jako matrice, aby při výrobě kompozitu pomocí procesu, při kterém jsou částice přimíchávány do taveniny, nepadaly tyto částice ke dnu, anebo naopak neplavaly na hladině. [10]

Tabulka 5 Vybrané fyzikální a mechanické vlastnosti vyztužujících částic SiC a Al₂O₃ [5]

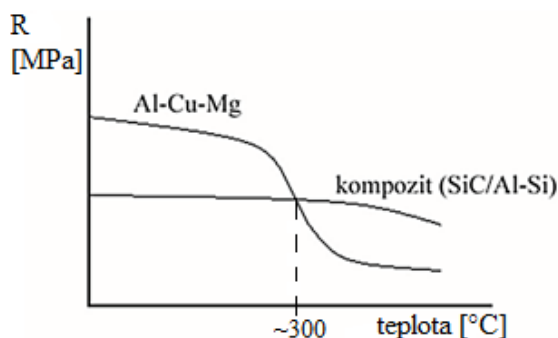
Materiál	ρ [kg/m ³]	E [GPa]	R_{et} [MPa]	λ [W/m*K]	α [10 ⁻⁶ /K]
SiC	3 210	430	2 800	132	3,4
Al ₂ O ₃	3 920	350	2 500	32,6	6,8
B ₄ C	2 520	450	3 000	29	5,0
TiC	4 930	345	2 500	20,5	7,4

Karbid křemíku se vyrábí chemickou reakcí čistého křemenného písku (oxidu křemičitého) s uhlíkem v podobě koksu za vysoké teploty až 2 500 °C, podle rovnice 10.



Vzniklý produkt musí být ještě namlet, na požadovanou velikost částic SiC. Zatímco oxid hlinitý lze vytvořit přímo v hliníkové slitině při jejím mletí v oxidační atmosféře. Takto vzniklá směs oxidu hlinitého a hliníku je následně zpracována technologií práškové metalurgie. Vyztužování slitin hliníku částicemi se provádí hlavně pro zvýšení tvrdosti, pevnosti, ořezuvzdornosti a odolnosti proti tečení [2].

Ze schématu na obrázku 10 je patrné, že částicové kompozity je výhodné použít pro součásti, pracující za zvýšených teplot (u Al slitin nad cca 300 °C), protože u nich nenastává tak prudký pokles pevnosti jako u konvenčních Al slitin, v případě na obrázku se jedná o slitinu Al-Cu-Mg známou pod názvem dural. [2]



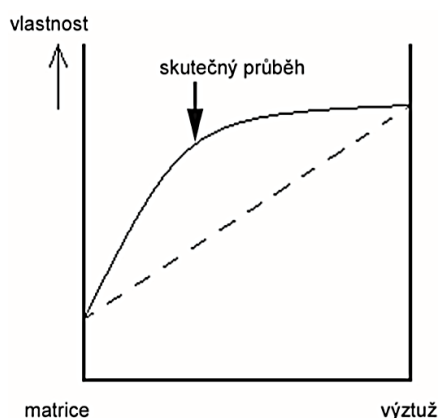
Obrázek 10 Schéma teplotní závislosti pevnosti R_{mK} kompozitu a hliníkové slitiny [2]

2.3.4 Hybridní vyztužení

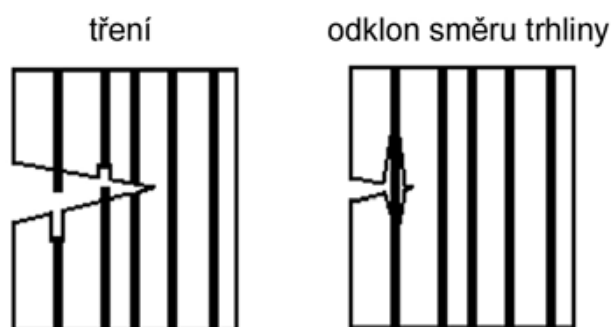
Za hybridní se označuje vyztužení směsí dvou a více tvarově odlišnými vyztužkami, např. směsí vláken a částic. Účelem je získat takové vlastnosti kompozitu, kterých nebylo možné dosáhnout použitím pouze jednoho druhu vyztuže. Jako příklad lze uvést použití struktury krátkých vláken, ve které jsou homogenně rozprostřeny keramické částice. Struktura vláken lze použít jako překážka v pohybu částic roztavenou maticí, kdy částice zůstanou na určeném místě, ve kterém dojde k reakci částice s matricí a produkt této reakce pak vyztuží kompozit tzv. in situ procesem, který je popsán již v úvodu. [10]

2.4 Mechanismy zpevnění

Kompozitní materiály jsou charakteristické výskytem synergismu, což znamená, že vlastnosti kompozitu jsou vyšší, než jaké by byly, po pouhém poměrném sečtení vlastností všech jednotlivých složek, jak je patrné z obrázku 11. Synergismus umožňuje vznik zcela nových vlastností materiálů, což potvrzuje příklad, kdy jsou do keramické matrice přidána keramická vlákna, i když jsou matrice i vlákna samostatně velmi křehké, jejich spojením vznikne kompozit, který vykazuje určitou míru houževnatosti neboli odolnosti proti náhlému křehkému porušení. Toto chování je zapříčiněno tím, že šířící se lomová trhlina je brzděna na rozhraní matrice a vláken tak, že zde dochází k odklonění směru šíření trhliny a k intenzivnímu tření mezi matricí a vlákny, při vytahování vláken z matrice, jak je znázorněno na obrázku 12. Z toho vyplývá, že zásadní vliv na vlastnosti kompozitu má právě rozhraní mezi matricí a vyztužující fází. [2]



Obrázek 11 Synergické chování složek kompozitu



Obrázek 12 Jevy na rozhraní matrice a výztuže

2.4.1 Hlavní zpevňující mechanismy v kompozitech

Níže uvedené mechanismy zpevnění jsou uplatňovány jak u MMC, tak u MMNC, liší se pouze míra uplatnění jednotlivých mechanismů, která se mění v závislosti na druhu vyztužující fáze.

Přenos napětí z matrice na výztuž

Aby mohlo dojít k přenosu zatížení z matrice na výztuž, je zapotřebí zajistit co nejdokonalejší a nejpevnější kontakt mezi matricí a vláknem. Vznik takového spojení ovlivňuje řada faktorů jako smáčivost výztuže roztavenou matricí, viskozita roztavené matrice a drsnost povrchu výztuže a povaha vazeb mezi matricí a výztuží. Pokud je špatná smáčivost, pak existují dvě možnosti, jak ji zlepšit. Zaprvé, změnou chemického složení matrice, zadruhé, úpravou povrchu výztuže, například pomocí depozice TiB_2 na povrch výztuže. Pokud je smáčivost v pořádku je povrchová drsnost výztuže výhodou, protože zlepšuje její vzájemný kontakt s matricí. [2]

Jak již bylo zmíněno v kapitole 2.3.2, výrazný přenos napětí z matrice na výztuž je možný pouze tehdy, je-li výztuží vlákno, které je delší než kritická délka vlákna, která určuje, jak krátké vlákno se ještě efektivně podílí na přenosu napětí. U částic je tento přenos takřka zanedbatelný z toho důvodu, že konce výztuže v podstatě žádné napětí nepřenáší. [2]

U MMNC je tento mechanismus zpevnění účinný pouze za předpokladu dosažení silného spojení mezi matricí a výztuží. [4]

Příspěvek na zpevnění od přenosu napětí z matice na výztuž lze spočítat podle vztahu:

$$\Delta\sigma_{LT} = \sigma_{LT} - \sigma_m = \sigma_m \cdot V_f \cdot \frac{(L + d) \cdot \left(\frac{L}{d}\right)}{4 \cdot L}, \quad (11)$$

kde σ_{LT} je napětí přenesené z matrice na výztuž a σ_m je napětí v matrici. [14]

Zbytková termická pnutí

Jsou způsobena rozdílnou hodnotou koeficientu teplotní roztažnosti matrice a výztuže. Generují nové dislokace, které způsobují vyšší hodnotu vnitřního napětí v kompozitech. Teplotní roztažnost matrice by měla být vyšší než u výztuže, aby při ochlazení došlo k většímu smrštění matrice, výztuž tak byla stlačována a došlo k žádoucímu kontaktu matrice s výztuží. Tento mechanismus zpevnění se uplatňuje hlavně u kompozitů vyztužených částicemi. [2]

Stlačováním výztuže matricí dochází k tak velkému napětí, že na rozhraní matrice a výztuže vznikne plastická deformace, která vyvolá zvýšení hustoty dislokací a tím materiál zpevní. [4]

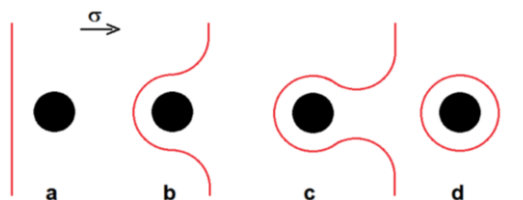
Zbytková termická pnutí lze vypočítat ze vztahu:

$$\langle \sigma_m \rangle_{max} = \frac{2}{3} \cdot \sigma_m \cdot \ln \left(\frac{1}{V_{f,p}} \right) \cdot \frac{V_{f,p}}{1 - V_{f,p}}, \quad (12)$$

kde $V_{f,p}$ je objem vláken, nebo částic v kompozitu [14].

Orowanův mechanismus zpevnění

Orowanův mechanismus je uskutečňován tak, že dislokace, která překonává překážku (výztuž) se pohybuje v jedné skluzové rovině. V níž při působení dostatečně velkého napětí σ dojde k ohybu dislokace okolo výztuže, jak je znázorněno na obrázku 13. Ve vzdálenějších oblastech od vlákna se ale dislokace nijak nedeformuje a pohybuje se ve stejném směru jako předtím, než narazila na vlákno. Úsek ohnutý okolo vlákna zpomaluje pohyb dislokace a ta se pomalu obtáčí kolem vlákna až do bodu, kdy se úseky s opačným znaménkem Burgersových vektorů přiblíží natolik, že se spojí. Dislokace se pak rozdělí na dislokační smyčku kolem vlákna a dislokační čáru, která je podobná původní dislokaci a pokračuje dále kompozitem ve směru napětí. [15]



Obrázek 13 Princip Orowanova mechanismu [15]

Tento mechanismus je uplatňován převážně u výztuží v podobě částic. Ale u MMC je Orowanovo zpevnění zanedbatelné, protože vyztužující částice MMC jsou moc velké, stejně jako vzdálenost nimi. Často se také mikročástice nacházejí na hranicích zrn matrice a předpokládá se, že za těchto okolností nemůže k Orowanovu zpevnění vůbec dojít. Orowanův mechanismus zpevnění se začíná výrazně projevovat až při velikosti částic menší než cca 100 nm, pak dochází k výraznému zvýšení odolnosti proti tečení, a to i při malých koncentracích cca 1 obj.%. [16]

Zvýšení pevnosti v důsledku Orowanova mechanismu zpevnění lze vyjádřit vztahem:

$$\Delta \sigma_{Oro} = \frac{0,13 \cdot G_m \cdot b}{L} \cdot \ln \frac{r}{b} [MPa], \quad (13)$$

kde $\Delta \sigma_{Oro}$ je příspěvek Orowanova mechanismu na mez kluzu, G_m je modul pružnosti ve smyku matrice, b je Burgersův vektor, L je vzdálenost mezi částicemi a r je poloměr částic [10].

Vzdálenost mezi částicemi se obvykle stanovuje podle vztahu:

$$L \approx d_p \cdot \left[\left(\frac{1}{2 \cdot V_p} \right)^{1/3} - 1 \right], \quad (14)$$

kde V_p značí objemový podíl výztuže a d_p je průměr vyztužujících částic. [10]

Disperzní zpevnění

Při tomto typu zpevnění se předpokládá, že tvrdé částice, které jsou nekoherentní, se nedeformují s matricí, ale tvoří pevné překážky pro dislokace. To znamená, že mezní napětí je smykové napětí potřebné pro obcházení částic dislokacemi. [17]

Toto mezní napětí lze vypočítat z rovnice (15):

$$\tau = \frac{G \cdot b}{L} \text{ [MPa]}, \quad (15)$$

kde G je modul pružnosti ve smyku u matrice, L je vzdálenost mezi částicemi a b je Burgersův vektor [2].

Zvýšení meze kluzu, které je způsobeno disperzním zpevněním lze vyjádřit vztahem (16):

$$R_e = k \cdot (f^{3/2} \cdot r^{-1}) \text{ [MPa]}, \quad (16)$$

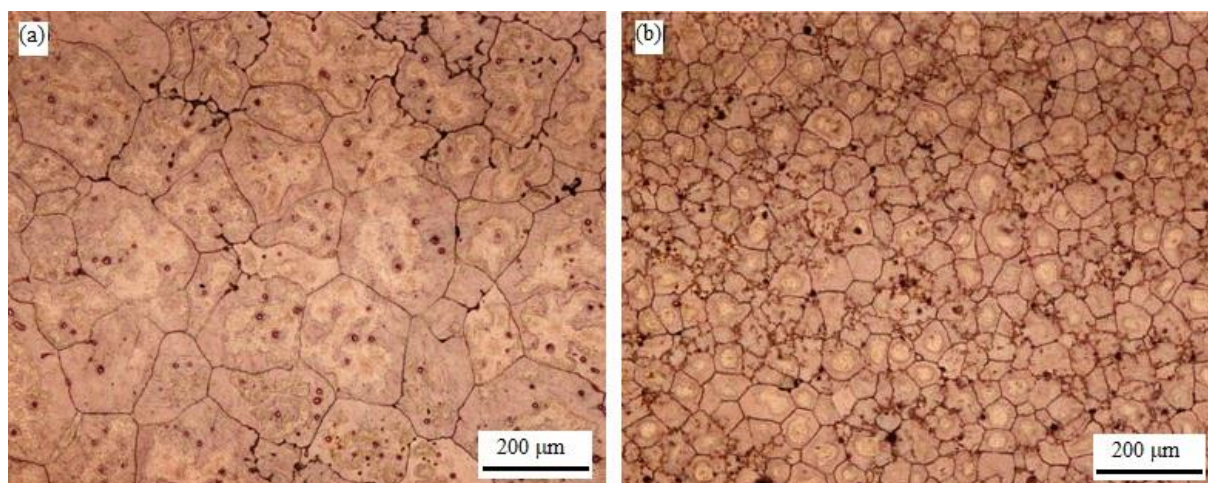
kde k je konstanta (např. pro Al je přibližně 120 MPa), f je objemový podíl zpevňujících částic a r je poloměr částic [2].

Při použití částic do cca 0,1 μm , částice působí jako překážky pohybu dislokací a tím matrici disperzně zpevňují, při plastické deformaci fungují jako zdroje dislokací a tím přispívají k deformačnímu zpevnění. Tyto kompozity se vyrábí především práškovou metalurgií. [2]

Zjemnění zrn matrice

Keramické částice či vlákna, které jsou přidávány do roztavené matrice, působí jako nukleační místo pro zárodky budoucích zrn. Pokud jsou přidávány do tuhé matrice, pak působí jako body pro vytváření hranic zrn ve tvářených slitinách. [5] Z toho vyplývá že částice se nachází převážně na hranicích zrn, což neplatí pro nanočástice, které působí jako zárodky zrn, a proto se v tuhém stavu nachází uvnitř zrna [4].

Přidáním nanočástic do roztavené matrice, částice působí jako heterogenní nukleační místa, což vede k jemnější mikrostruktuře. U tvářených slitin nanočástice ještě brání růstu zrn při vysokoteplotní plastické deformaci. K jak velkému zjemnění zrn dojde záleží na objemovém podílu nanočástic v matrici. Z obrázku 14b, lze říci, že už při velmi malém obsahu nanočástic Al_2O_3 (0,5 obj. %) se výrazně zjemní zrno matrice, která je v tomto případě hořčíková. Při zvýšení obsahu nanočástic na 2 obj. % Al_2O_3 se zrna výrazně zjemní v celém průřezu. [4]



Obrázek 14 Efekt zjemnění zrna hořčíkového nanokompozitu (a) slitina Mg-6Zn, (b) Mg-6Zn + 1,5 obj.% SiC [18]

Vliv na zvýšení pevnosti vlivem zjemnění zrna lze vyjádřit Hall-Petch vztahem:

$$\sigma_k = \sigma_i + k_y \cdot d_g^{-1/2}, \quad (17)$$

kde σ_k je napětí na mezi kluzu, σ_i je charakteristika materiálu, která určuje napětí, nutné k překonání třecích sil uvnitř krystalické mřížky matrice, k_y je konstanta závislá na druhu materiálu a d_g je průměr zrn. [10]

2.5 Výroba kompozitů s kovovou matricí

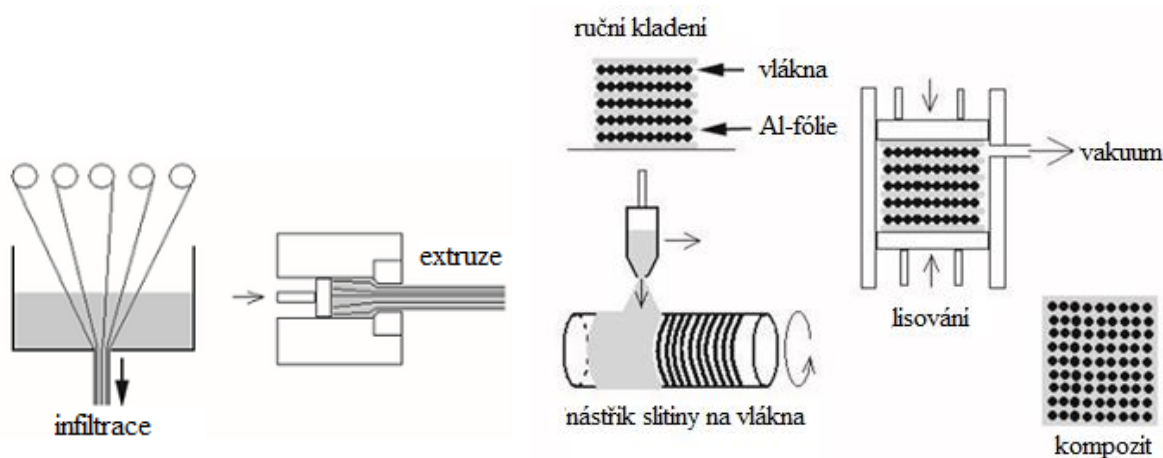
Možností, jak vyrobit MMC je velká spousta a liší se podle toho, jaký MMC je požadován. Převážně se výrobní procesy liší podle druhu výztuže MMC. I přesto se však dají obecně rozdělit do tří větších skupin. První skupinou jsou výrobní procesy, při kterých je matrice v tekutém stavu, druhou skupinu tvoří procesy, při kterých je matrice přítomna v tuhém stavu a nedojde k jejímu roztavení (např. prášková metalurgie) a třetí skupinou jsou procesy při kterých je matrice přítomna v polotuhém stavu. [10]

2.5.1 Výroba dlouhovláknových kompozitů

Infiltrace dlouhých vláken roztavenou matricí

Vlákna jsou protahována roztavenou matricí, která se na ně po průchodu nabalí a ztuhne. Následně se takto obalená vlákna musí ještě ztuhnout např. vytlačováním (extruzí) za tepla, aby se spojily ve výsledný kompozit. Schéma tohoto postupu je znázorněno na obrázku 15. [2]

Tímto postupem se vyrábí převážně kompozity s hliníkovou a hořčíkovou matricí. Pro kompozity s titanovou matricí se tento postup nevyužívá. [5]



Obrázek 15 Schéma metody infiltrace dlouhých vláken s následným ztuhnutím. [2]

Obrázek 16 Schéma metod difuzního spojování. [2]

Difuzní spojování

Při difuzním spojování jsou matrice i vlákna přítomny v tuhém stavu. Polotovary pro difuzní spojování mohou být ve dvou provedeních. Buď jako střídající se vrstvy vláken a matricové fólie, které se vyrábí ručním kladením jednotlivých vrstev na sebe, nebo jako vlákna pokrytá vrstvou matrice, která jsou vyráběna např. elektrolyticky, nebo nástríkem roztavené matrice na vlákna, která jsou navinutá na válci. Polotovary se musí následně za vysokých teplot stlačit v lisu, aby došlo k vlastnímu difuznímu spojení jednotlivých vrstev. Schématický postup výroby kompozitu difuzním spojováním je znázorněn na obrázku 16. [2]

Stlačování v lisu probíhá buď technologií vakuového lisování za vysokých teplot, nebo technologií izostatického (rovnoměrného) lisování za vysokých teplot označované zkratkou HIP. Vakuové lisování za vysokých teplot je proces, při kterém je polotovár utěsněn v obalu z nerezové oceli a umístěn v lisu. Po vytvoření vakua se pomocí lisovacích desek vytvoří malý tlak, který drží vlákna na svém místě během počátečního zahřívání (pro titan 450 až 550 °C), kdy dojde k roztavení a odstranění pojiva, pokud bylo použito pro zafixování vláken v polotovaru. Teplota se dále zvyšuje až na úroveň, kdy matrice proudí kolem vláken pod zvýšeným tlakem a tím se difúzně propojují matricové folie. Pro titan je typický rozsah teplot a tlaku 900 až 950 °C a 41 až 69 MPa při výdrži na těchto hodnotách po dobu 60 až 90 minut. [5]

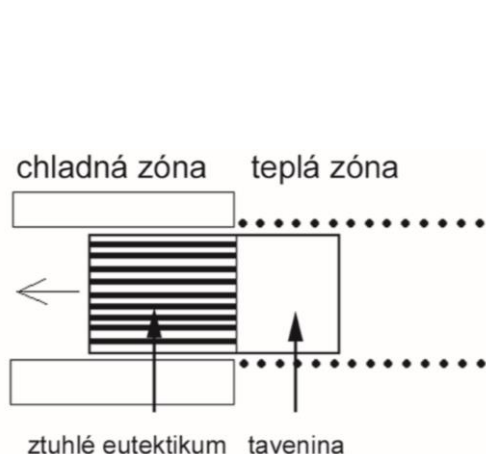
Izostatické lisování za vysokých teplot (HIP) má oproti vakuovému lisování za vysokých teplot hlavní výhodu v tom, že polotovár je stlačován plynem, což znamená, že je stlačován rovnoměrněji než při stlačování lisovacími deskami u vakuového lisování. Pro titanové kompozity jsou používány teploty mezi 850 až 950 °C, tlak plynu je obvykle 103 MPa a výdrž na těchto hodnotách je po dobu 2 až 4 hodin. Protože je lisování pomocí HIP poměrně nákladné, lisuje se v komoře více kusů zároveň, aby se snížily náklady na výrobu. [5]

Směrová krystalizace

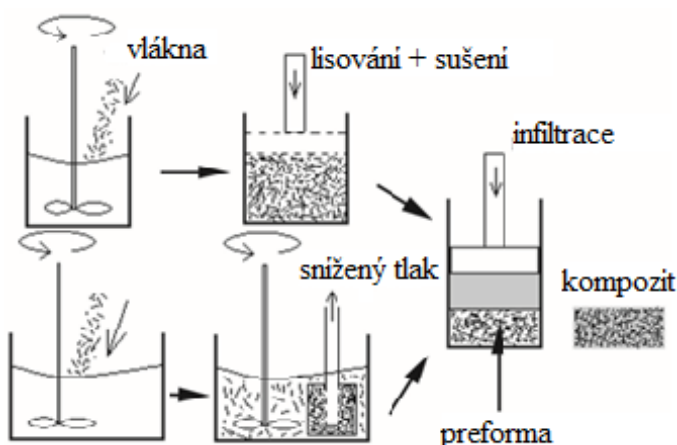
Směrová krystalizace je tzv. in situ proces výroby MMC na bázi eutektik. Pouze tímto procesem lze zajistit vznik usměrněné vláknité morfologie eutektické fáze. Aby vznikla směrová krystalizace, je nutné zajistit pomalou rychlost tuhnutí a vysoký teplotní gradient v tavenině (velký rozdíl teploty na relativně malé vzdálenosti). Tyto podmínky jsou splněny při pomalém průchodu slitiny teplou a následně chladnou zónou, jak je znázorněno na obr. 17. Vzájemná vzdálenost vzniklých vláken λ je závislá na rychlosti posunu v , lze to vyjádřit rovnicí (16), která lze s jistým omezením využít k regulaci velikosti a disperzity vláken. [2]

$$\lambda^2 \cdot v = \text{konstanta} \quad (18)$$

Tato metoda výroby je perspektivní pro výrobu kompozitů na bázi kov-karbid určených pro vysokoteplotní aplikace např. systémy Ni-TaC, Co-TaC, Co-WC a Ni-WC. V případě hliníkových slitin byla tato metoda výroby zkoumána pro některé eutektické systémy, které jsou potenciálně vhodné pro použití při zvýšených teplotách např. Al-Ni. [2]



Obrázek 17 Schéma směrové krystalizace. [2]



Obrázek 18 Schéma výroby předlisku a kompozitu [2]

2.5.2 Výroba krátkovláknových kompozitů

Infiltrace krátkých vláken roztavenou matricí

Před infiltrací tekuté matrice, musí být nejprve vyroben předlisek neboli porézní těleso, které je tvořeno vzájemně zaklesnutými krátkými vlákny. Pro výrobu předlisku se používá několik postupů, např. vmíchání vláken do vody a následné lisování a usušení takto vytvořené suspenze, nebo postup, při kterém se využívá sníženého tlaku v trubici, která je opatřena porézním povrchem, na který se postupně nabalují vlákna z vodné suspenze. Často je do suspenzí přidáván i vazebný prostředek, který zlepšuje soudržnost předlisku a při infiltraci je vypálen. Schéma výroby předlisku oběma způsoby a následná infiltrace je znázorněna na obrázku 18. [2]

Takto lze vyrobit téměř přesný tvar součásti, čímž odpadá nutnost obrábění, které je pro kompozity často velmi obtížné, kvůli přítomnosti výztuže. Tento proces existuje v mnoha variantách, ale všechny zahrnují infiltraci roztaveného kovu do volně stojícího předlisku ve vakuu, pomocí vnějšího izostatického tlaku inertního plynu. [5]

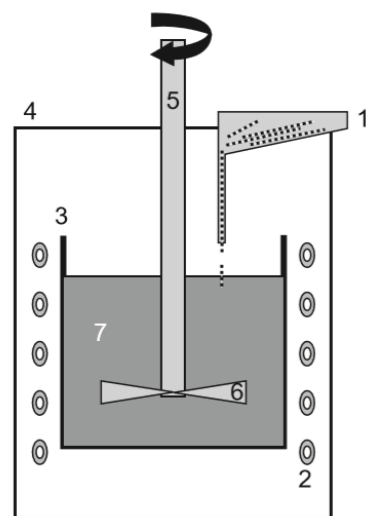
Použití předlisku zajišťuje rovnoměrné rozdělení výztuže, zabráňuje segregaci výztuže a růstu zrn matrice během tuhnutí. Předlisek je uložen do formy uvnitř kovové nádoby, která slouží k udržování vakua uvnitř formy během stlačování. Infiltrace může probíhat buď pomocí horního, nebo dolního plnění formy. Nejčastěji je celá soustava umístěna do vakuové nádoby a forma i předlisek jsou ohřáty na předem stanovenou teplotu, aby kov při styku s nimi neztuhl a infiltrace se nezastavila. Jakmile dosáhne forma, předlisek i tavenina správné teploty, použije se vnější tlak inertního plynu (2 až 10 MPa v případě infiltrace hliníkové taveniny), který vyvolá takový tlakový rozdíl mezi plynem mimo formu a vakuem ve formě, že tavenina překoná síly povrchového napětí výztuže a zateče do předlisku. Aby vznikl kompozit s co nejmenší porozitou, je nutné, aby byla forma chlazená usměrněně a byl udržován konstantní tlak po celou dobu tuhnutí kompozitu. [5]

Pro infiltraci roztavené matrice lze použít i běžně komerčně vyráběné slitiny, které nemají zvýšenou tekutost, např. přidáním prvků jako je křemík, protože jsou do předlisku infiltrovány pomocí tlaku, takže na vlastní tekutost nemusí až tak spoléhat. [5]

Stir casting (v překladu odlévání s mícháním)

Stir casting je nejlehčí a nejlevnější proces, kterým lze vyrobit MMC vyztužené krátkými vlákny, whiskery či částicemi. Vyztužující fáze jsou přidávány do roztavené matrice a následně je tato směs míchána čímž lze odstranit špatnou smáčivost mezi matricí a výztuží. Teplota taveniny a doba míchání silně ovlivňuje vývoj rozhraní mezi složkami kompozitu. Teplota směsi během míchání je řízena vyhříváním kelímkem, který je zobrazen na obrázku 19, pod číslem (2) a (3). [10]

Proces lze popsat podle obrázku 19 následovně: Výztuž (1) je přidávána do kelímku (3) s taveninou (7), který je z vnějšku ohříván (2) a vložen do vakuové komory (4). Uvnitř ohřívacího kelímku je vrtule, která se točí a tím vytváří horizontální a vertikální víry, které výztuž rovnoměrně rozprostrou v kompozitu. Mírné vakuum zabrání vzniku strusky na povrchu taveniny. Smíchaná roztavená matrice s výztuží je následně odlévána gravitačním litím buď do pískové, nebo trvalé formy. [10]



Obrázek 19 Náčrt procesu odlévání s mícháním [10]

Compocasting

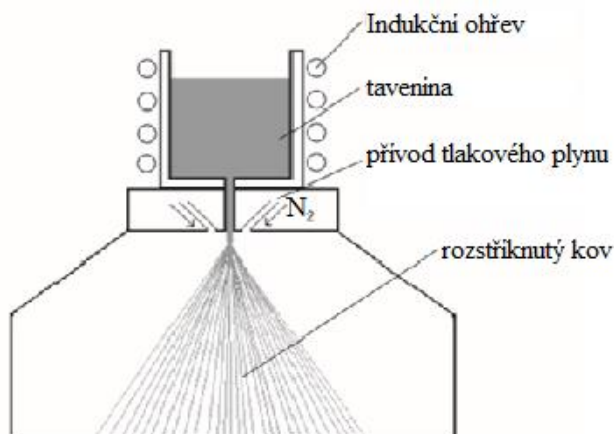
Slovo compocasting vzniklo z anglických slov composite casting, což by se dalo volně přeložit jako odlévání kompozitu. Compocasting vznikl z procesu, nazývaného rheocasting. Rheocasting je proces, který probíhá mezi teplotou tání a teplotou tuhnutí, tyto teploty lze zjistit z rovnovážných diagramů použitých slitin, u čistých látek jsou představovány pouze jednou konstantní teplotou. Mezi těmito teplotami je materiál intenzivně míchán, takže se vytváří kaše jemných sféroidních pevných látek plovoucích v kapalině s různým podílem pevné a kapalné fáze v závislosti na teplotě. Míchání při vysokých rychlostech vytváří vysokou smykovou rychlost, která snižuje viskozitu kaše i při obsahu pevné fáze 50 až 60 obj.%, takže je možné tuto kaši odlévat gravitačním, tlakovým, odstředivým nebo vytlačovacím (squeeze) litím. [5; 10]

Pokud do procesu rheocasting přidáme vyztužující fáze (krátká vlákna, whiskery nebo částice), pak se tento proces nazývá „compocasting“. Oproti stir casting procesu má compocasting tři hlavní výhody: 1. Nižší teplota kaše zajišťuje, že má tavenina menší tendenci hořet a reagovat s okolní atmosférou. 2. Vyšší viskozita kaše zabraňuje výztuži plavat na hladině, nebo naopak klesat ke dnu kelímku. Také je redukována segregace výztuže, takže výztuž zůstává v průběhu tuhnutí rovnoměrně rozprostřena v matrici. 3. Nízká teplota kaše redukuje případnou degradaci výztuže v důsledku interakce s roztavenou matricí. 4. Nižší porozita MMC a tím i vyšší mechanické vlastnosti než u běžných metod odlévání MMC. [10]

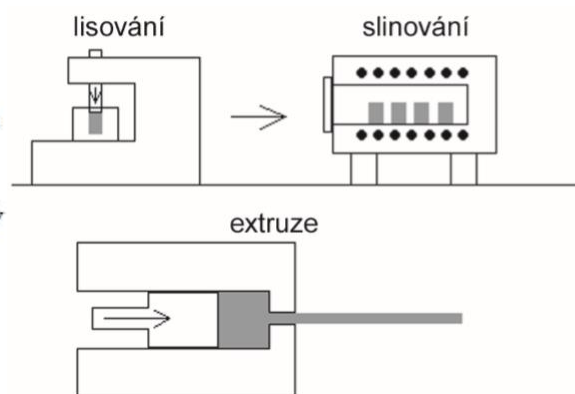
„Compocasting“ patří mezi nejúspěšnější způsoby výroby MMC s nespojitými vlákny, díky tomu, že využívá nižší teploty, než jsou běžně používány ve slévárenské praxi. [5]

Prášková metalurgie

Aby mohla být vyrobena součást práškovou metalurgií, musí se nejdříve vyrobit kovový prášek, k čemuž se nejčastěji používá rozstříkávání taveniny natlakovaným dusíkem, jehož schéma je znázorněno na obrázku 20. [2]



Obrázek 20 Schéma výroby hliníkových prášků metodou rozstříkávání (atomizace) taveniny tlakovým dusíkem [2]



Obrázek 21 Schéma metod spojování prášku, lisování + slinování, extruze [2]

Krátká vlákna musí být s kovovým práškem dokonale promíchána a zhučněna zhruba na 80 % výsledné hustoty MMC. Zhučněný předlisek (který má otevřenou propojenou strukturu pórů) se musí odplynit, aby se odstranily těkavé složky (mazadla a směšovací přísady), vodní pára a plyny. Takto zhučněný kovový prášek s vlákny se následně spojuje například lisováním a slinováním (spékáním), nebo extruzí, jak je zobrazeno na obrázku 21. Extruze obvykle vykazuje lepší vzájemné spojení výztuže a matrice, protože jejich intenzivním vzájemným třením se poruší povrchové oxidické vrstvy, což umožňuje vytvořit lepší vazbu mezi složkami MMC. [2; 5]

MMC vyztužené whiskery mohou mít po vytlačování orientované whiskery ve směru tváření. Toho se využívá u vysoce výkonných součástí, zatěžovaných pouze v jednom směru. Při křížovém válcování jsou whiskery orientované do dvou směrů. Tyto MMC vykazují lepší mechanické vlastnosti než běžně vyráběné částicové MMC. [5]

2.5.3 Výroba částicových kompozitů

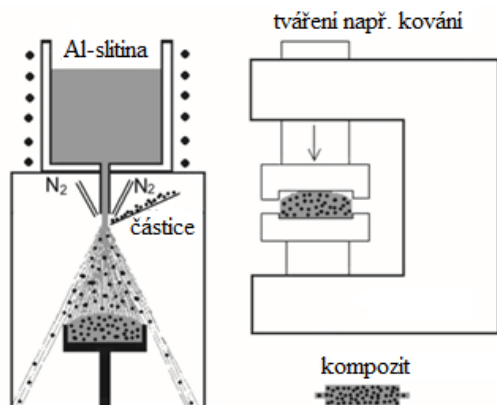
Částicové MMC lze vyrábět postupy infiltrace roztavenou matricí, stir casting a compocasting, stejně jako kompozity vyztužené krátkými vlákny. Lze však také použít i práškovou metalurgii, nebo zcela jiné metody výroby, které jsou popsány níže.

Prášková metalurgie

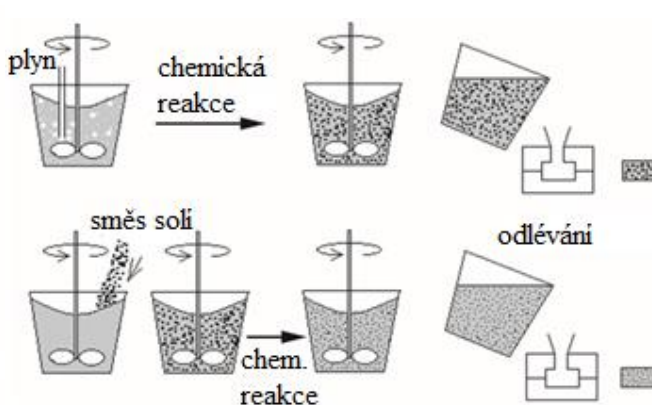
Proces práškové metalurgie pro výrobu částicových MMC se nijak výrazně neliší od procesu práškové metalurgie pro výrobu krátkovláknových MMC. Odlišné je pouze to, že některé druhy částic nemusí být do kovového prášku přimíchávány, ale mohou se v něm vytvořit. Například u disperzně zpevněných hliníkových slitin se prášek mele za zvýšené teploty v oxidační atmosféře, přičemž v něm vznikne jistý objemový podíl částic oxidu hlinitého (od 5 do 17 obj.%), pokud má být výsledný kompozit vyztužený karbidem hliníku (Al_4C_3), pak je možné smíchat hliníkový prášek s grafitem a podrobit ho reakčnímu mletí za zvýšené teploty. [2]

Nástřik roztavené matrice s částicemi na substrát (spray deposition)

Při tomto procesu je matrice roztavena v indukční peci a vytéká mezi trysky, kde je atomizována inertním plynem (argon nebo dusík) na velmi jemné kapky a současně jsou přidávány keramické částice. Proud polotuhých kapek s částicemi dopadá na substrát, kde rychle tuhne a vytváří kompozitní polotovár, který je dále možné kovat nebo vytlačovat. V závislosti na pohybu substrátu se mohou vyrábět polotovary ve tvaru ingotů, trubek nebo pásů. Tímto procesem je dosahováno rovnoměrného rozložení částic v matrici a díky rychlému tuhnutí roztavené slitiny vzniká v kompozitu velmi jemná mikrostruktura, která umožňuje použití vysokolegovaných slitin. Polotovár obvykle dosahuje 95 % teoretické hustoty kompozitu, aby bylo dosaženo plné teoretické hustoty, je nutné polotovár dále slinovat. Takto vyrobené MMC se využívají například v automobilovém průmyslu pro výrobu pístů spalovacích motorů, kde jsou vysoké nároky na tepelnou odolnost, tvrdost a ořezuvzdornost. V takovémto případě je jako matrice použita slitina AlSi25 a výztuž je v podobě částic SiC . [2; 5; 10]



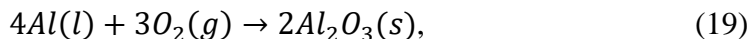
Obrázek 22 Schéma technologie nástřiku roztavené matrice s částicemi na substrát [2]



Obrázek 23 Schéma výroby in situ částicových kompozitů vysokoteplotními reakcemi v tavenině. [2]

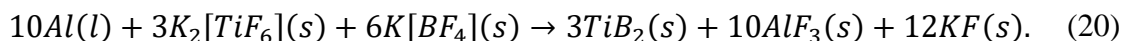
Vysokoteplotní reakce v roztavené matrici

Tato metoda je tzv. in situ metoda výroby MMC. Částice nejsou do matrice přidávány, ale vznikají chemickými reakcemi mezi roztavenou matricí a vhodnou látkou, která může být v jakémkoliv skupenství (plyn, kapalina, pevná fáze). Například reakcí hliníkové taveniny s kyslíkem lze získat výztuž v podobě oxidických částic Al_2O_3 . Tato reakce probíhá podle rovnice:



kde (l) označuje kapalinu, (g) označuje plyn a (s) označuje pevnou fázi. [2]

Přidáním anorganické soli nebo směsi solí do hliníkové taveniny, lze získat mnoho různých druhů výztuží. Například přidáním hexafluorotitaničitanu draselného ($K_2[TiF_6]$) a tetrafluoroboritanu draselného ($K[BF_4]$) lze získat částice tvrdého a tepelně stabilního boridu titanu (TiB_2), tato reakce probíhá podle rovnice:



Vedlejší produkty reakce (AlF_3 a KF) se odstraňují z povrchu lázně jako stěry. [2]

Přehled všech zde zmíněných metod pro výrobu MMC je uveden v tabulce 6.

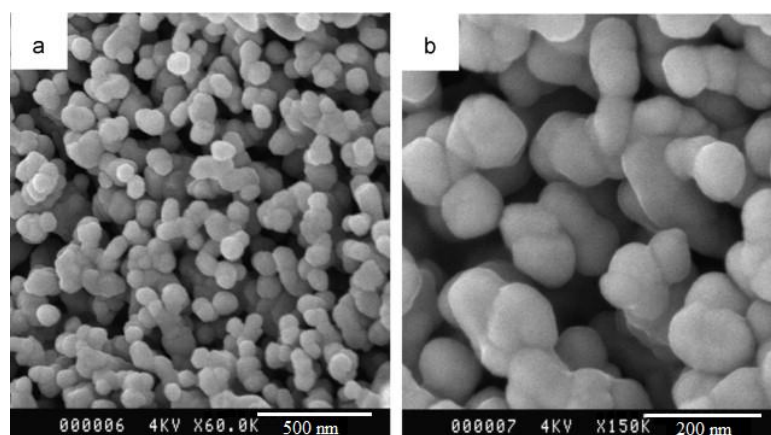
Tabulka 6 Shrnutí metod výroby MMC a jejich rozdělení podle druhu výztuže

<i>Výrobní technologie</i>	<i>Dlouhé vlákno</i>	<i>Krátké vlákno</i>	<i>Částice</i>
<i>Infiltrace roztavenou matricí</i>	✓	✓	✓
<i>Difuzní spojování</i>	✓		
<i>Směrová krystalizace</i>	✓		
<i>Stir casting</i>		✓	✓
<i>Compocasting</i>		✓	✓
<i>Prášková metalurgie</i>		✓	✓
<i>Nástřik matrice a částic na substrát</i>			✓
<i>Vysokoteplotní reakce v matrici</i>			✓

3 Nanokompozity s kovovou maticí (MMNC)

I přesto, že tradiční MMC nabízí velké množství výhod oproti nevyztuženým slitinám, vykazují zároveň značná omezení, která jsou způsobena velikostí výztuže v řádu mikrometrů. Takto velké vyztužující fáze zapříčiňují nízkou houževnatost a tuhost MMC v porovnání s nevyztuženou maticí, což vede k nadměrnému opotřebení MMC použitých v třecích aplikacích a extrémně vysoké opotřebení nástroje při obrábění MMC. Tyto problémy však mohou být vyřešeny zmenšením velikosti vyztužujících fází až na úroveň nanometrů (<100 nm). Při použití výztuže o velikosti v řádu nanometrů lze vytvořit kompozit se zvýšenou tvrdostí, pevností v tahu a rozměrovou stálostí spolu s dobrou tažností a houževnatostí za pokojových i vysokých teplot. [4]

Výzkum MMNC započal poté, co se keramické nanočástice staly dostupnými a relativně levnými. Jak již bylo zmíněno výše, tento druh kompozitů nabízí ještě širší rozsah vlastností než tradiční MMC, zejména zlepšení houževnatosti a tažnosti, což je zapříčiněno větším uplatněním Orowanova mechanismu zpevnění, který je u tradičních MMC omezen příliš velkou vzdáleností mezi částicemi a velikostí částic. Další zlepšení vlastností také nastává u MMNC, kde je při výrobě matrice v podobě taveniny. V takovémto případě je dalším zpevňujícím mechanismem zjemnění zrn, protože nanočástice působí jako zárodky pro zrna při tuhnutí kompozitu. [19]



Obrázek 24 (a) nízké rozlišení a (b) vysoké rozlišení obrázků z elektronového mikroskopu SEM na kterých jsou vidět syntetizované SiC nanočástice⁵

Nevýhoda MMNC spočívá v jejich částečné nepředvídatelnosti oproti tradičním kompozitům. Pokud totiž vyrobíme MMNC špatně, může se stát, že nedojde ke zvýšení jeho vlastností, ale naopak výsledný kompozit bude mít nižší vlastnosti než nevyztužená matrice. Aby došlo ke zlepšení vlastností, musí se při výrobě MMNC zajistit, zachování nano-velikosti vyztužujících částic. Nanočástice jsou tak malé, že snadno vytváří aglomerace. Rovněž musí být zvolena správná metoda výroby MMNC. Nevhodná je pro MMNC výroba pomocí odlévání, protože jemnější částice mají vyšší tendenci segregovat a shlukovat se v jistých místech v odlitku. [20]

Další problém při výrobě MMNC spočívá v růstu zrna, který je nevyhnutelný při vysokých teplotách, navíc mají nanočástice nižší teplotu tání než částice se stejným chemickým složením o velikosti v řádu mikrometrů. Rovnoměrné rozptýlení nanočástic je možné, pokud se nanočástice v kovové maticí vytvoří metodou in-situ, nebo použitím metod míchání, ultrazvukové vibrace, tepelný nástřik... [21]

⁵ Obrázek je převzat z článku Synthesis of silicon carbide nanoparticles by using electronic waste as a carbon source, doi: 10.1016/j.matlet.2014.01.018

4 Druhy zpevňujících složek, jejich výroba a dopad na strukturně mechanické vlastnosti

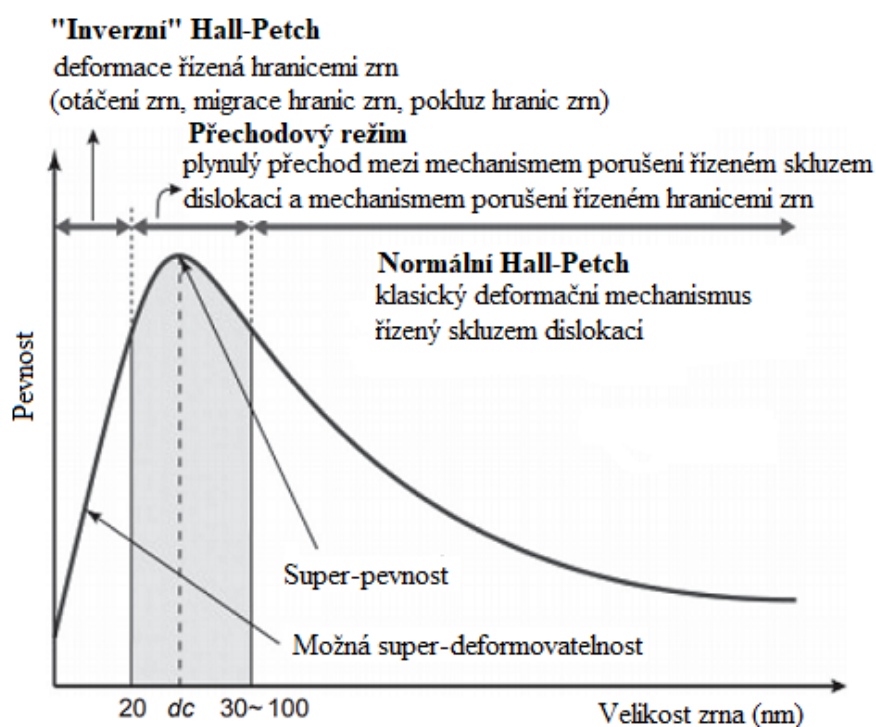
Výztuž může být v podobě nanočástic, nanodestiček a nanotubic. [22]

4.1 Nanočástice

Zachování nano-velikosti částic je ovlivňováno několika faktory:

Kritická velikost nanočástic

Pro velikost nanočástic neplatí, že čím jsou částice jemnější, tím lepší vlastnosti má výsledný kompozit. Existuje zde tzv. kritická velikost částic, která představuje nejmenší velikost částic, pod kterou už nanočástice vlastnostem výsledného kompozitu škodí, což je vysvětleno jako negativní účinek Hall-Petchova vztahu, který lze graficky vyjádřit tak, jak je znázorněno na obrázku 25. Při tomto negativním účinku Hall-Petchova vztahu se v důsledku malé velikosti zrn matrice začíná uplatňovat i mechanismus porušování řízený hranicemi zrn, které se mohou různě natáčet a klouzat po sobě, čímž přispívají k deformaci a snižují mechanické vlastnosti. Aby bylo dosaženo co nejlepší pevnosti, měly by být používány částice, které zjemní zrna matrice pouze do velikosti velmi blízké kritické velikosti zrn d_c . [21]



Obrázek 25 Hall-Petch efekt na pevnost materiálu přeloženo z: [21]

Aglomerace nanočástic

Nanočástice mají oproti částicím o velikosti v řádu mikrometrů několikanásobně větší povrchovou energii, čímž se stávají vysoce reaktivními s okolním prostředím a představují tak silnou nestabilitu systému. Z výsledků práce [23], lze říci že nejlepších vlastností MMNC dosahují, pokud mají náhodné uspořádání částic. Bylo zjištěno, že do 3 obj.% nanočástic je v MMNC nejmenší průměrná vzdálenost překážek dislokací. Zvýšení obj.% nanočástic může výrazně snížit střední volnou dráhu pohybu dislokací a průměrnou vzdálenost překážek. Z experimentu vyplývá že, aby byla dosažena optimální jak střední dráha pohybu dislokací, tak průměrná vzdálenost překážek, je zapotřebí použít zhruba 5 obj.% nanočástic. Při vyšším objemovém podílu již začnou nanočástice výrazně segregovat a vytvářet aglomerace. [21; 23]

Síly vznikající mezi částicemi

U částic menších než 1 μm převažují přitažlivé Van der Waalsovy síly, které soupeří s odpudivými Coulombovými elektrostatickými silami. Coulombovy síly jsou překonány Van der Waalsovými silami, když je vzdálenost mezi částicemi menší než 1 nm. Při snižování velikosti částic dochází ke snižování potenciální energie odpuzování, což zvyšuje riziko agregace, neboli spojování nanočástic mezi sebou Van der Waalsovými silami. Důležitou roli zde hraje také Brownův pohyb nanočástic v tavenině, který zapříčiňuje, že rychlost, s jakou se vytváří agregáty, který je u částic o velikosti 20 nm o 4 řády vyšší než u částic o velikosti 1 μm . [21]

Rozdíl mezi aglomerátem a agregátem spočívá v tom, že aglomerát je mnohem volnější shluk částic než agregát.

Propojení mezifázového rozhraní (matrice-výztuž)

Rozhraní mezi matricí a výztuží je nejslabším místem ve struktuře kompozitu, proto je jedním z nejdůležitějších faktorů, který ovlivňuje výsledné vlastnosti kompozitu. Kvalitní rozhraní mezi matricí a částicí zajišťuje vysokou pevnost a tuhost. Protože jsou nanočástice více chemicky reaktivní, snadněji oxidují což způsobuje horší smáčivost částic roztavenou matricí, která vede k vyplouvání částic na hladinu taveniny. [21]

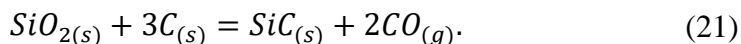
U MMNC se používají převážně dva typy nanočástic, a těmi jsou nanočástice z čistých kovů (Cu, Ag, Ni...) a nanočástice z keramických materiálů (SiC, Al_2O_3 , TiC, AlN, WC, TiO_2 ...). Nanočástice z čistých kovů tvoří obecně silnější mezifázové rozhraní, především díky snadnému průběhu difuze mezi složkami. U keramických nanočástic hrozí větší riziko vzniku trhlin na mezifázovém rozhraní, protože nanočástice v tomto případě mohou působit stejně jako vměstky v ocelích a mohou se na nich iniciovat trhliny. Aby vznikl kvalitní kompozit musí se zvolit správný postup výroby MMNC a zároveň se musí zabránit oxidaci nanočástic. [21; 24]

Nejčastěji se pro výrobu MMNC používají keramické nanočástice z SiC, Al_2O_3 , TiC a AlN [4]. Proto se tato práce dále bude věnovat převážně možnostem výroby těchto nanočástic.

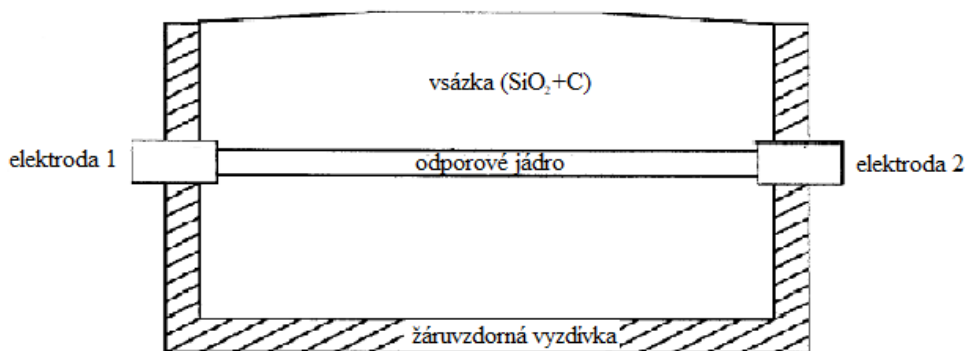
4.1.1 Možnosti výroby nanočástic

Karbotermická redukce

Karbotermická redukce oxidu křemičitého je známa jako jednoduchý a ekonomický proces výroby SiC nanočástic. Nejčastějším typem karbotermické redukce je Achesonův proces, při kterém jsou vstupními surovinami pro redukci křemenný písek a ropný koks. Tento proces se provádí v elektrické odporové peci, kde se při teplotách nad 2400 °C vytváří α -fáze SiC (hexagonální krystalická mřížka) a při teplotách mezi 1400–2400 °C se vytváří β -fáze SiC (diamantová krystalická mřížka). Celkovou reakci, která probíhá při tomto procesu lze jednoduše zapsat rovnicí 21. [25]

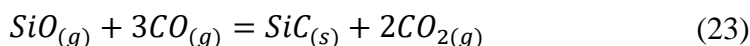
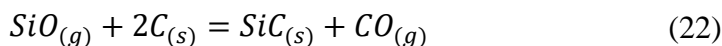


Při Achesonově procesu teče přes grafitovou tyč umístěnou ve středu válcové elektrické odporové pece, která je znázorněna na obrázku 26, masivní elektrický proud, čímž se povrch této tyče značně zahřívá až na teploty mezi 2000–2700 °C. Vsázka (křemenný písek a jemně mletý ropný koks) jsou umístěny okolo této grafitové tyče a jakmile teplota dosáhne 1500 °C, začne probíhat chemická reakce podle rovnice 21. Vznikající CO, je během procesu spalován a odchází do atmosféry. Celý proces trvá přibližně 40 hodin, poté se pec ochladí na pokojovou teplotu a po odlomení vnější vrstvy nezreagovaných surovin se objeví shluk ostrých a zářivých krystalů SiC. [26]

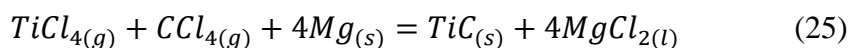
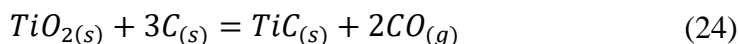


Obrázek 26 Elektrická odporová pec [26]

Pokud provádíme karbotermickou redukci při teplotách do 1500 °C, pak probíhá chemická reakce převážně podle rovnice 22, což podporuje tvorbu nanočástic SiC, při vyšších teplotách probíhá chemická reakce převážně podle rovnice 23 a převažuje vznik whiskerů SiC. Vzhledem k tomu, že se nanočástice tvoří při relativně nízkých teplotách je výtěžnost SiC při tomto procesu obvykle nízká a lze ji zvýšit, pokud proces mechanicky aktivujeme mletím v kuličkovém mlýnu a zvolíme optimální velikost zrn křemičitého písku. [25]

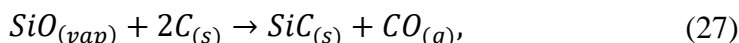
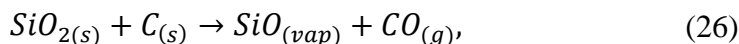


Karbotermickou redukcí se vyrábí rovněž i nanočástice TiC, při jejichž výrobě se redukuje oxid titaničitý (TiO₂) pomocí uhlíkových sazí podle rovnice 24. Redukce TiO₂, při které jsou reakční složky (TiO₂ a uhlík) v tuhém stavu, vyžaduje vysoké teploty mezi 1700 až 2100 °C a dlouhou reakční dobu 10 až 24 hodin. Pro syntézu nanočástic TiC je proto spíše využívána metoda redukce odpařené směsi roztoků TiCl₄ a CCl₄ hořčíkem, jejíž průběh popisuje rovnice 25. [27]



Růst nanočástic metodou sol-gel

SiC nanočástice lze syntetizovat pomocí metody sol-gel např. při použití směsi tetraethylortosilikátu (TEOS), kyseliny citronové a ethylenglykolu, které se smísí a následně kontinuálně míchají, čímž dojde k vytvoření gelu. Tento gel je dále sušen na vzduchu při teplotě 300 °C po dobu 24 hodin čímž se z něj vytvoří černý prášek, který je dále rozemlet a tepelně zpracován ve vodíkové atmosféře při 1400 °C, čímž vzniknou nanočástice SiC. Přeměna oxidu křemičitého na nanočástice SiC je uskutečňována prostřednictvím meziprojektu SiO v podobě páry, která snadno reaguje s uhlíkem při snížené teplotě podle rovnic:

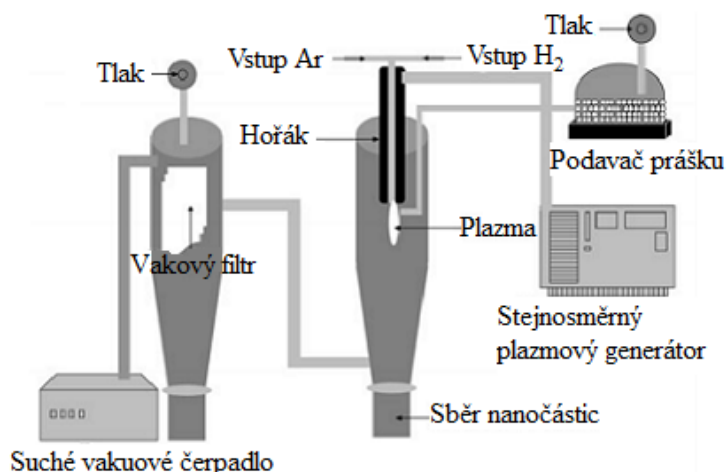


kde (vap) znamená pára. [28]

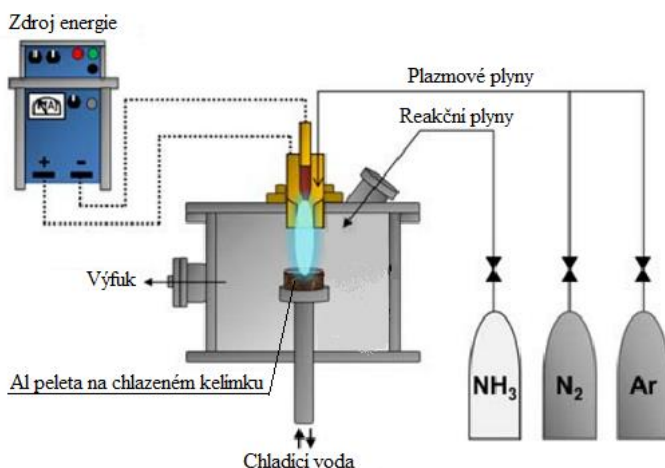
Syntéza nanočástic nepřenosným obloukem termální plazmy

Metoda termální plazmy pro výrobu nanočástic SiC byla vyvinuta teprve nedávno a vzhledem k tomu, že proces termální plazmy má při přípravě nanočástic mnoho výhod, zdá se to být slibná metoda výroby nanočástic v průmyslové praxi. Mezi hlavní výhody patří vysoká teplota při výrobě nanočástic (cca 2700 °C), která zajistí odpaření všech reakčních složek, čistá reakční atmosféra, která vytváří vysoce čisté produkty, vysoká rychlost ochlazení a tím vznik velmi jemných částic. [29]

Proces probíhá v zařízení, které je znázorněno na obrázku 27 tak, že se nejprve stabilizuje plazmový oblouk a tlak v reaktoru tím, že se nastaví průtok chladícího plynu a tlak ve vakuové komoře. Po zapálení plazmy, jsou do ní přidávány podavačem vstupní materiály, které se tepelně rozloží na atomy křemíku a hliníku. Ty spolu reagují a vytváří krystalické nanočástice SiC při tlaku přibližně 40–53 kPa. Vytvořené částice jsou sbírány na dně vakuové komory. Tento proces probíhá po dobu 20 až 30 minut, poté jsou částice chlazeny ve vakuové komoře cca 30 minut. Nakonec je do komory puštěn suchý vzduch a odstraněno vakuum. [29; 30]



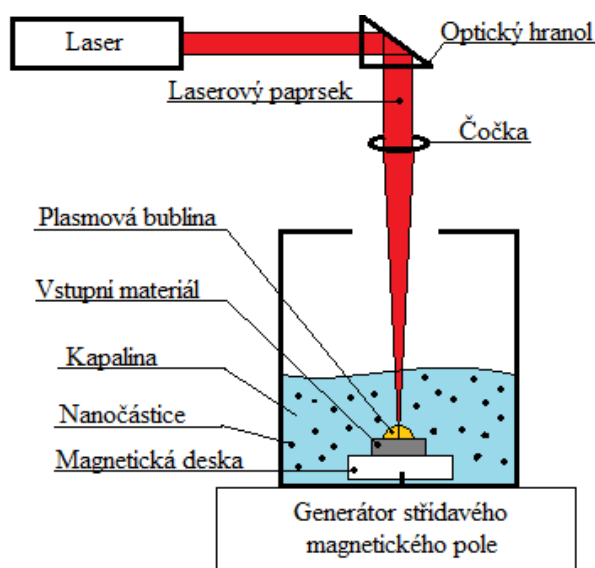
Tento postup výroby lze použít po menších úpravách a v jiném zařízení, znázorněném na obrázku 28, i pro nanočástice z nitridu hliníku AlN. V takovém případě je vstupní materiál hliníkový prášek, plasmový oblouk je tvořen argonem a dusíkem a částice vznikají v reakční atmosféře amoniaku (NH_3). Velikost nanočástic je silně závislá na rychlosti proudění NH_3 , maximální velikost nanočástic je okolo 100 nm při rychlosti proudění amoniaku cca 20 l/min. Se zvyšující se rychlostí proudění se snižuje velikost nanočástic AlN. [31; 32]



35

Pulzní laserová ablace (odpařování) v kapalině (PLA)

Tato metoda je využívána pro výrobu nanočástic Al_2O_3 . Laserový paprsek s dostatečnou energií dopadá na pevný povrch (hliníkové slitiny), ponořený v kapalině (vodě) a upevněný na magnetickou desku, která s ním nepřetržitě otáčí, aby se zabránilo vzniku jamky. Při absorpci této energie povrchem dojde k rozpadu materiálu na atomy, ionty a elektrony. Tyto elementy vytváří okolo místa dopadu laseru bublinu, která je tvořena ionizovanou plazmou. Vytvořením bubliny vznikne rázová vlna, v důsledku vysokého tlakového rozdílu mezi plazmou a kapalinou, což může vést k částečnému rozkladu kapaliny. Z plazmy unikají elementární částice do kapaliny, kde vytváří nanočástice Al_2O_3 . Kapalina se tak stává koloidním roztokem, ze kterého po vysušení zbydou pouze nanočástice Al_2O_3 . [33]



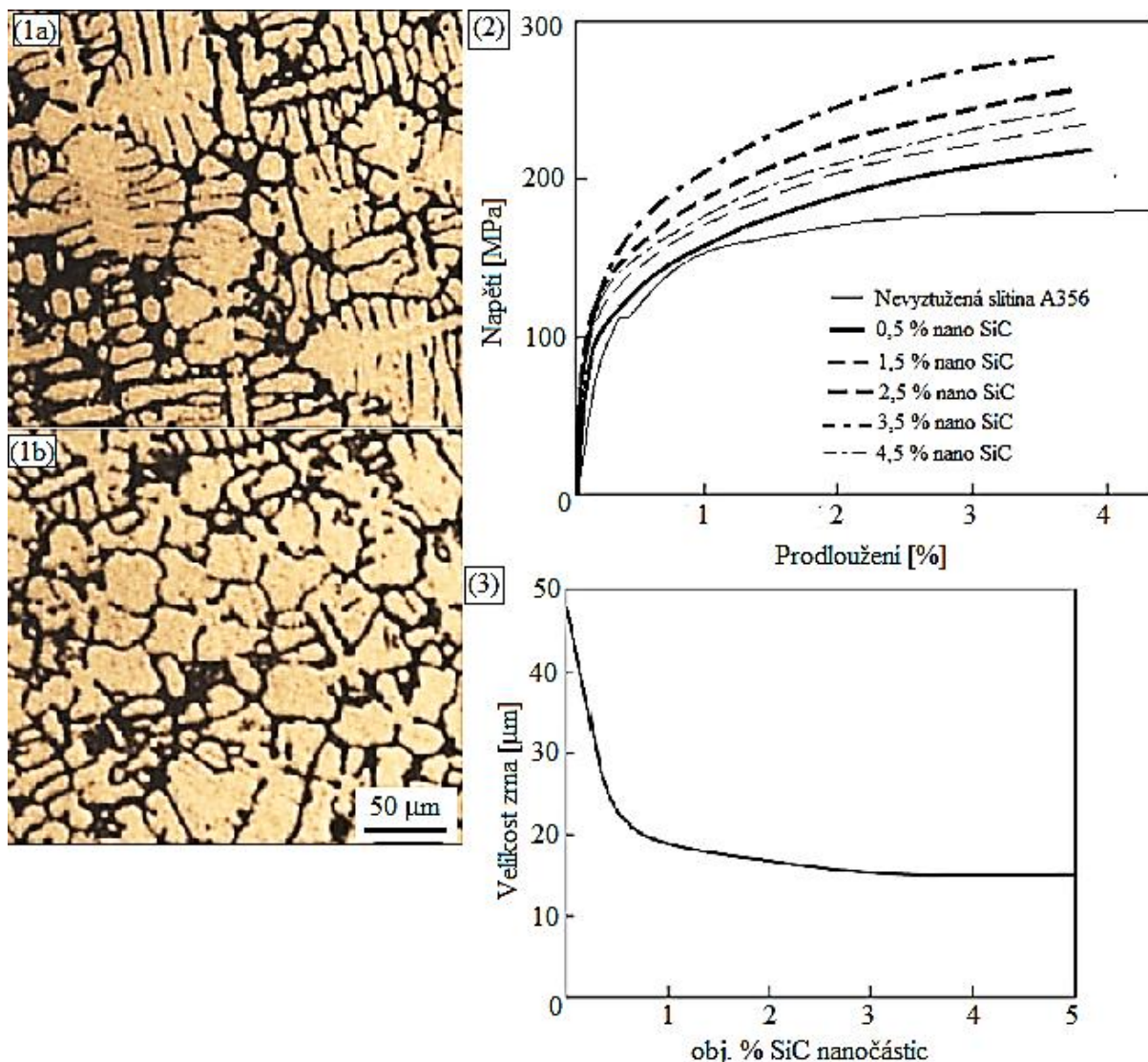
Obrázek 29 Schéma výroby nanočástic metodou pulzní laserové ablace v kapalině

4.1.2 Dopad na strukturně mechanické vlastnosti

Nanočástice v MMNC způsobují zjemnění zrna, které spolu se silným více směrovým teplotním zatížením na rozhraní částic a matrice hrají důležitou roli v případě pevnosti výsledného MMNC. Vliv nanočástic na zjemnění zrna je patrný z obrázku 14, kde je znázorněn vliv nanočástic Al_2O_3 na velikost zrn hořčíkové matrice, nebo také z obrázku 30-1, kde je znázorněn vliv nanočástic SiC na velikost zrn hliníkové matrice. Zjemnění zrna je dosaženo pouze pokud je zvolen správný postup výroby kompozitu v ne příliš vysokými výrobními teplotami. Protože nanočástice mají sníženou teplotu tání oproti částicím o velikosti v řádu mikrometrů. Snížení teploty tání se dá obecně popsat vztahem:

$$\frac{T_r}{T_\infty} = \left(1 - \frac{C}{r}\right)^p, \quad (28)$$

kde T_r je teplota tání částice o poloměru r , T_∞ je teplota tání objemového materiálu, C je konstanta z výpočtového modelu a p je tlak. Z grafu na obrázku 30-3, je rovněž patrné, že největší zmenšení velikosti zrna nastane do 1 obj. % SiC nanočástic při vyšším obsahu nanočástic se sice velikost zrn stále zmenšuje, avšak toto zmenšení je již velmi mírné. Se zvyšujícím se obsahem nanočástic v matrici taky téměř lineárně roste porozita. Dále je možné pozorovat na tahových diagramech, které jsou znázorněny na obrázku 30-2, že pevnost kompozitu s matricí ze slitiny A356 se zvyšuje pouze do obsahu 3,5 % SiC nanočástic, od tohoto obsahu nanočástic pevnost MMNC začíná klesat. [21; 34; 35]



Obrázek 30 (1a) nevyztužená hliníková slitina A356 (1b) slitina A356 + 1,5 % SiC (2) Tahové diagramy MMNC s různým obsahem SiC nanočástic (3) závislost velikosti zrna na obj. % nanočástic SiC [34]

Tvrdość MMNC rovněž roste s přibývajícím obsahem nanočástic. Na vzrůstu tvrdosti se může podílet omezení pohybu dislokací v matici, téměř dokonale rovnoměrné rozmístění vyztužujících částic a zmenšení velikosti zrn matrice. [21]

Vyztužení nanočásticemi má vliv také na chování MMNC při stárnutí z několika důvodů. Zaprvé, nanočástice v matici při stárnutí působí jako zárodky pro precipitaci sekundárních fází. Zadruhé, přítomnost nanočástic v matici vytváří více dislokací, které mohou také působit jako nukleační místa pro precipitaci sekundárních fází. Kromě toho dislokace umožňují rychlejší difuzi rozpuštěné látky, která při stárnutí precipituje. Pokud jsou nanočástice shromážděny na hranicích zrn matrice, pak zabraňují vzniku precipitátů na těchto hranicích. Jestliže jsou ale nanočástice rovnoměrně rozprostřeny uvnitř zrn matrice, pak v těchto zrnech existuje mnoho vysokoenergetických fázových rozhraní. Tato rozhraní společně s vysokou hustotou dislokací urychlují difuzi rozpuštěné látky, takže se precipitáty vytváří poměrně daleko od sebe, což nemůže efektivně zpomalit pohyb dislokací, takže se neprojeví téměř žádné zpevnění v důsledku stárnutí kompozitu. [21]

Nanočástice zvyšují rozměrovou stabilitu MMNC i za relativně vysokých teplot, rozměrová stabilita MMNC je tak mnohem vyšší než u nevzdušených slitin, nebo u MMC. Zároveň s rozměrovou stabilitou se zvyšuje i odolnost proti tečení, z toho důvodu, že nanočástice zabraňují skluzu a pohybu dislokací. Tyto vlastnosti rovněž závisí na objemovém podílu vyztužujících částic, kdy u MMNC stačí menší objemový podíl vyztužujících částic než u MMC. [21]

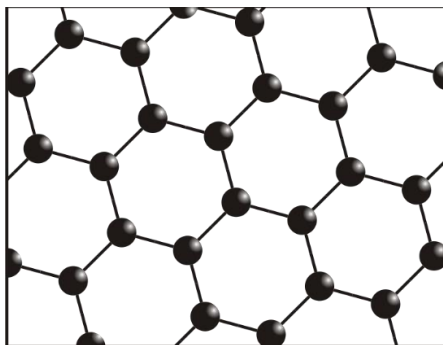
4.2 Nanodestičky

Zachování nano-velikosti nanodestiček ovlivňují stejné faktory jako jsou popsány u nanočástic.

Pro kompozity s kovovou maticí je zajímavé především použití grafenových nanodestiček (GNP) jako vyztužující fáze, proto tato podkapitola bude věnována pouze GNP.

4.2.1 Grafen

Grafen je tvořen jednou, nebo více vrstvami atomů uhlíku, které jsou uspořádány do šestiúhelníků. Atomy uhlíku se v této mřížce nachází na vrcholech šestiúhelníků. Grafen je zatím nejpevnější známý materiál na světě (cca tisíckrát pevnější než ocel), má vysokou elektrickou a tepelnou vodivost, vysoký modul pružnosti, nízký koeficient tepelné roztažnosti a vysokou odolnost proti tečení za zvýšených teplot. [36]



Obrázek 31 Schéma krystalové mřížky grafenu⁶

4.2.2 Možnosti výroby grafenových nanodestiček

Chemická metoda exfoliace grafitu s využitím trojkomponentního systému

Exfoliace znamená odlupování. Tato metoda využívá jako vstupní materiál tři chemické sloučeniny peroxodisíran amonný ($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$), kyselinu sírovou (H_2SO_4) a oleum neboli kyselinu sírovou, která obsahuje přebytek SO_3 ($\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$). Pro tuto metodu se ještě zavádí pojem dýmavá kyselina sírová, který značí roztok, vyrobený kombinací olea s kyselinou sírovou, kde stále zůstává přebytek SO_3 . Pokud peroxodisíran amonný rozpustíme v dýmavé kyselině sírové s obsahem volného SO_3 v rozsahu od 0 do 2 %, pak po přidání vločkového grafitu do tohoto roztoku, dosáhneme nejlepších výsledků. Tímto postupem lze provést 100% přeměnu exfoliaci grafitu na GNP, které mají tloušťku 10 až 35 nm a boční rozměry destičky až v řádu několika desítek mikrometrů. Při tomto způsobu výroby je objem vyrobených destiček grafenu omezen pouze velikostí reaktoru. [37]

Tvorba grafenu v tomto roztoku probíhá ve více stupních. V prvním stupni, který nastává do 3 až 5 minut po zavedení vločkového grafitu do roztoku, se grafit, který byl před vložením do roztoku šedobílý, zbarví na tmavě modrou barvou. Druhý stupeň reakce trvá zhruba hodinu, po které se reakční směs zbarví z tmavě modré na zelenožlutou barvu a grafitové vločky se začnou roztahovat a oddělují se z nich jednotlivé vrstvy grafenu. Ve třetím stupni procesu, který trvá přibližně 2 až 3 hodiny se z reakční směsi stane pěna, která má tmavě zelenožlutou barvu a 2–

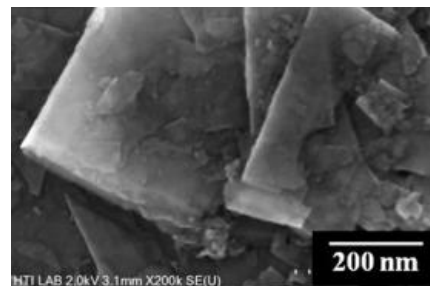
⁶ Obrázek 31 vložen z: <https://ciekawafizyka.wordpress.com/2010/10/18/nobel-2010-z-fizyki/>

3krát větší objem než předchozí roztok. Vytvoření této pěny značí účinnou delaminaci grafitových vloček. Čtvrtým a posledním stupněm je smísení zelenožluté pěny s deionizovanou vodou, přefiltrování této směsi tak, aby se oddělili GNP od zbývajících roztoku. Poté následuje promývání GNP vodou a následně se tyto destičky suší na vzduchu. [37; 38]

Chemické vylučování z plynné fáze (Chemical vapour deposition CVD)

Touto metodou lze získat vysoce kvalitní GNP, které lze takto vyrábět i v komerčním měřítku. Pro výrobu GNP metodou CVD je nutné používat katalyzátor, který urychluje chemické reakce. Katalyzátory rovněž poskytují vysokou energetickou účinnost procesu. Jako katalyzátor lze použít mnoho druhů materiálů, například nikl, měď, kobalt, ruthenium, rhodium, železo, iridium a zlato, nejčastěji se však používají katalyzátory na bázi niklu, nebo mědi, protože mají nízkou toxicitu a cenu, dobrou stabilitu i za vyšších teplot a vysokou katalytickou účinnost. [39]

CVD pochodů pro výrobu GNP existují dva druhy. Termální CVD proces, který probíhá v elektrické odporové peci, plazmou zesílený CVD proces, při kterém je u růstu GNP přítomna plazma, nebo CVD proces se studenou, nebo horkou stěnou a další. Jako suroviny pro CVD proces lze použít mnoho látek, například methan, ethylen, acetylen a benzen, zároveň lze touto metodou recyklovat některé plasty (polypropylen), nebo kuchyňské oleje používané na smažení. Celý CVD pochod je založen na chemické reakci, při které se zahřívají molekuly surovin natolik, že pokud ještě nejsou v plynném stavu, tak do něj přechází a jsou nazývány jako prekurzory. Do těchto prekurzorů difunduje katalyzátor a poté se prekurzor ukládá na povrch katalyzátoru ve formě vysoce kvalitního grafenu. [40]



Obrázek 32 Fotografie GNP z elektronového mikroskopu, vyrobené CVD pochodem [39]

Mikrovlnná exfoliace

Mikrovlnná exfoliace je velmi účinná metoda pro výrobu GNP, její hlavní výhodou je, že při ohřevu se nepřenáší teplo, ale energie což zapříčiňuje rychlý ohřev v celém objemu a tím vyšší reakční rychlost v porovnání s tradičním ohřevem. Tato metoda umožňuje vyrobit několika vrstvý grafen s vysokou čistotou. [41]

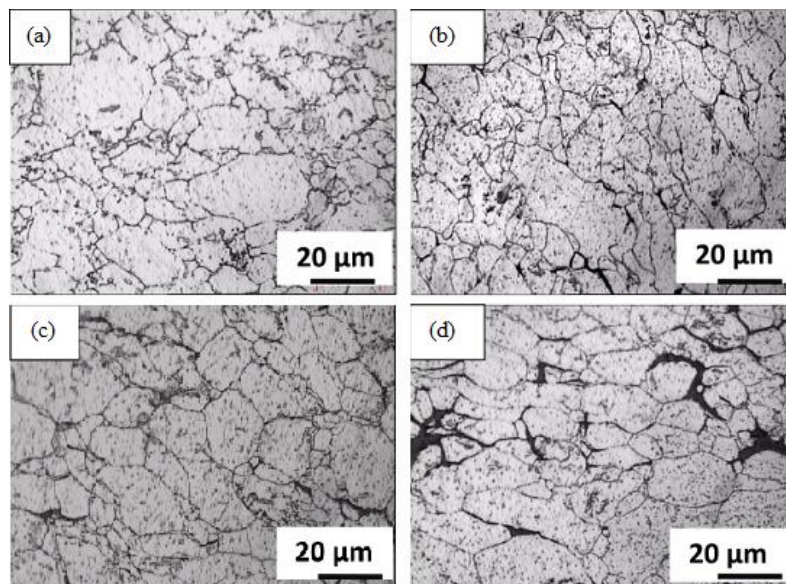
Celý proces je relativně jednoduchý, speciální grafitový prášek je zahříván mikrovlnným zářením po dobu 3 minut, při čemž rapidně zvýší svůj objem, kvůli delaminaci jeho vrstev. Takto expandovaný prášek je ponořen po dobu 24 hodin do silného roztoku kyseliny sírové (H_2SO_4) s kyselinou dusičnou (HNO_3), které jsou smíchány v poměru 1:1. Během toho dochází k další delaminaci grafitu. Po uplynutí této doby je delaminovaný grafít promýván deionizovanou vodou, aby se z něj očistily kyseliny, poté je vakuově vysušen při 60 °C. Na závěr se GNP vystaví na další 3 minuty mikrovlnnému záření. [41]

4.2.3 Dopad na strukturně mechanické vlastnosti

Strukturní vlastnosti

GNP v kompozitu zmenšují velikost zrna matrice stejně jako nanočástice, dále také zabraňují růstu zrna během výroby MMNC. Pokud je MMNC vyráběn práškovou metalurgií, pak GNP urychlují mletí prášku což vede ke vzniku jemnějších zrn prášku než při mletí nevyztužené matrice. Pokud jsou v krystalové mřížce grafenu přítomny poruchy, pak má grafen tendenci reagovat s hliníkovou maticí už při cca 500 °C a vytvářet karbid hlinitý (Al_4C_3), který může působit jako vyztužující fáze matrice. Pokud krystalová mřížka grafenu není porušena, pak grafen s hliníkovou maticí vůbec nereaguje. [42]

Aby se zvýšili pevnostní charakteristiky MMNC vyztuženého GNP musí vzniknout silné mezifázové rozhraní mezi matricí a GNP. To může být oslabeno v důsledku aglomerace GNP, jejíž riziko se zvyšujícím se objemem GNP roste. Již při 3 hm. % se začnou v matrici vytvářet aglomerace, což vede ke snižování pevnosti kompozitu. Z obrázku 33 je patrné, že nejmenší velikost zrna je dosažena přidáním 1 hm. % GNP, při 3 hm. % GNP zrno začíná hrubnout a při 5 hm. % lze pozorovat velké aglomerace GNP na hranicích zrn (černé oblasti na hranicích zrn). [43]



Obrázek 33 Struktura (a) Al, (b) Al + 1 hm. % GNP, (c) Al + 3 hm. % GNP, (d) Al + 5 hm. % GNP [43]

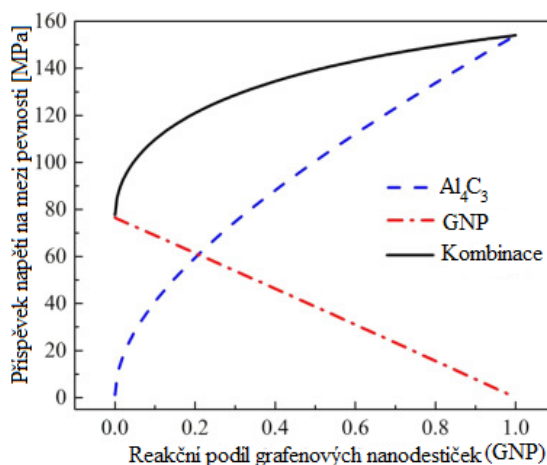
Mechanické vlastnosti

GNP výrazně zvyšují mez kluzu a mez pevnosti, již při malé koncentraci GNP v MMNC, dále také snižují tažnost. Vyztužující efekt GNP lze popsat rovnicí pro posilující účinnost R :

$$R = \frac{\sigma_c - \sigma_m}{\sigma_m \cdot V_p} \cdot 100 \quad [\%], \quad (29)$$

kde σ_c a σ_m jsou maximální napětí v kompozitu a v matrici a V_p je objemový podíl GNP v kompozitu. Tento vztah platí rovněž pro vyztužení uhlíkovými nanotrubicemi. [42]

U vyztužení hliníkových matric GNP je velmi žádoucí, aby při výrobě MMNC reagovala část grafenu s matricí a vytvořil se karbid hlinitý (Al_4C_3). Pokud se v MMNC vyskytují zároveň GNP s Al_4C_3 , pak má MMNC vyšší pevnost než MMNC, ve kterém je přítomna pouze jedna z těchto složek, jak je patrné z obrázku 34. [42]

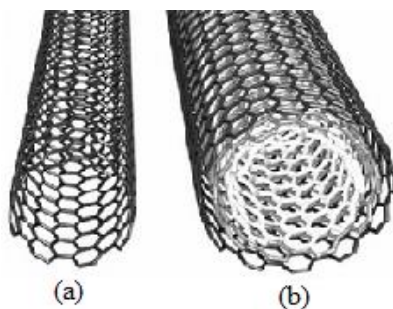


Obrázek 34 Posilující účinky na pevnost kompozitu vyztuženého GNP, Al_4C_3 a jejich kombinací [42]

Přidáním GNP do hořčíkové matrice se vytvoří velmi silné mezifázové rozhraní, neboť malá tloušťka GNP umožní spojení matrice a GNP na úrovni krystalové roviny, takže na tomto mezifázovém rozhraní nevznikají trhliny ani chemické reakce, což vede k efektivnímu přenosu zatížení z matrice na GNP a zvýšení mechanických vlastností výsledného MMNC. [44]

4.3 Nanotrubice

Uhlíkové nanotrubice (CNT) jsou pozoruhodná výztuž MMNC, především díky jejich vynikajícím mechanickým a tepelným vlastnostem. Jejich vysoký modul pružnosti a pevnost je předurčující k vývoji nových lehkých a vysoce pevných MMNC pro letecký a automobilový průmysl. CNT mají strukturu jedné, nebo více grafenových vrstev srolovaných do válce o průměru několik nanometrů a délce v řádu centimetrů. [45]



Obrázek 35 (a) jednovrstvá CNT, (b) vícevrstvá CNT⁷

4.3.1 Možnosti výroby nanotrubic

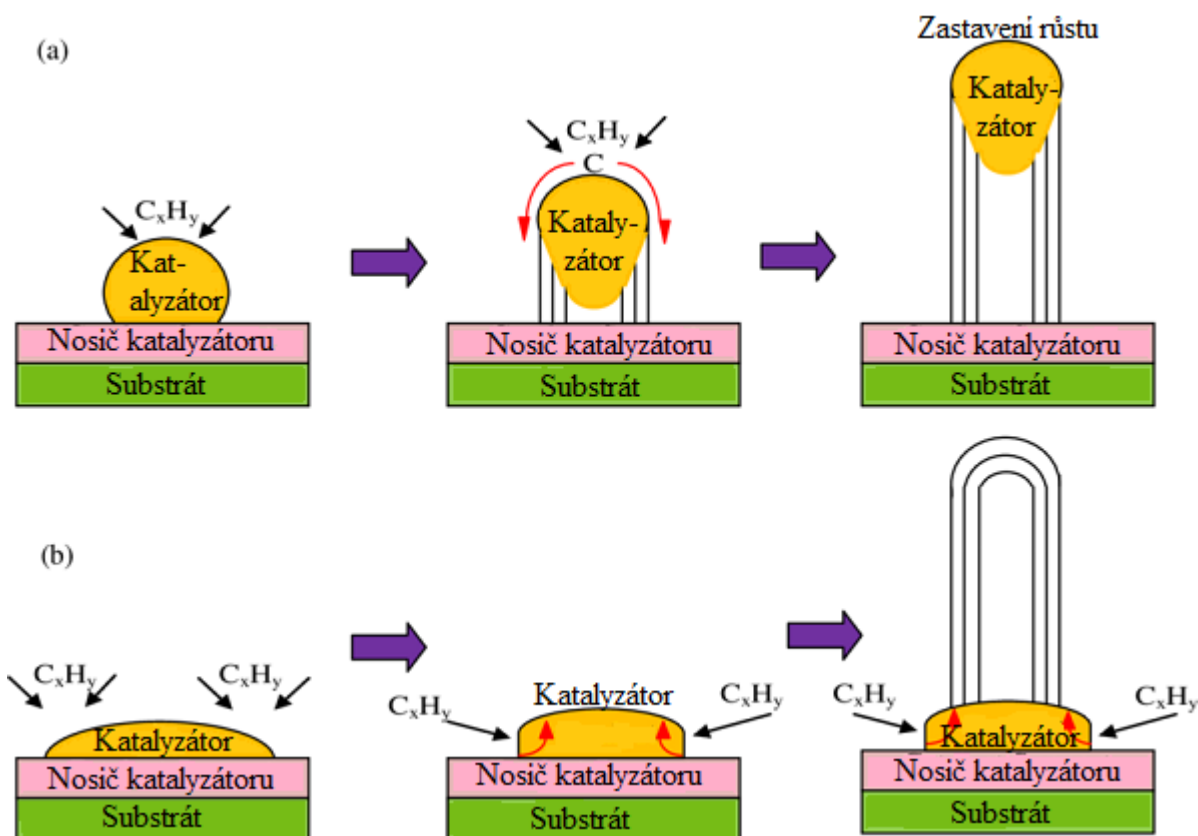
Výroba CNT vždy vyžaduje zdroj uhlíku (prekurzor), zdroj energie a nejčastěji i katalyzátor. Pro CNT existují tři hlavní metody výroby, které budou popsány níže v pořadí od nejvýznamnější metody výroby CNT v současnosti. Těmito třemi metodami je v dnešní době vyráběno 95 % celkové výroby CNT na světě. [46]

Katalytické chemické vylučování z plynné fáze (CCVD)

Zdrojem uhlíku je převážně kapalný, nebo plynný uhlovodík, lze ale také použít jiné zdroje např. etanol, aby se zvýšila výtěžnost a čistota výsledných CNT. CCVD metody výroby CNT jsou označovány jako metody s nízkými teplotami v rozmezí od cca 400 °C do cca 1200 °C, v závislosti na chemické povaze a velikosti částic katalyzátorů a na rozložení plynné fáze. [46]

Při CCVD metodě nejčastěji dochází k tomu, že jedna částice katalyzátoru vytváří pouze jednu CNT, buď tzv. kmenovým růstem (který vzniká, pokud je interakce částice katalyzátoru se substrátem dostatečně silná, aby udržela první vrstvu na druhé), nebo tzv. špičkovým růstem (který vzniká, pokud je interakce částice se substrátem natolik slabá, že umožní zvedání částice katalyzátoru), oba tyto způsoby růstu CNT jsou znázorněny na obrázku 36. Pouze výjimečně se stává, že z jedné částice katalyzátoru vyrostou dvě nebo více CNT, což naznačuje, že průměr CNT více či méně odpovídá velikosti částice katalyzátoru, to znamená, že na výrobu jednovrstvých CNT je potřeba, aby částice katalyzátoru měly rozměry v řádu nanometrů. Jestli vznikne jednovrstvá CNT, nebo vícevrstvá CNT částečně určuje i tvar částic katalyzátoru, na kulatých částicích se nejčastěji vytvářejí jednovrstvé CNT, zatímco hranaté částice mají větší tendenci vytvářet vícevrstvé CNT. CNT vyrobené touto metodou jsou v rámci jedné výrobní šarže obvykle relativně homogenní s omezeným množstvím nečistot (zbytky katalyzátoru a amorfni, nebo špatně orientované uhlíkové vrstvy). Jako katalyzátor se u této metody používá např. nikl, měď, železo, kobalt a další. [46]

⁷ obrázek 35 je vložen z: <https://www.quora.com/Who-is-the-worlds-largest-producer-of-carbon-nanotubes>



Obrázek 36 (a) špičkový růst CNT, (b) kmenový růst CNT [47]

Metoda plazmového elektrického oblouku

Pro tuto metodu je zdrojem uhlíku grafitová anoda, předem naplněná katalyzátorem (Ni, Cu, Fe...), který je následně atomizován silným elektrickým polem mezi anodou a katodou. To zapříčiní vznik plazmy, jejíž teplota se pohybuje v řádu několika tisíc stupňů Celsia, proto se tato metoda označuje jako metoda s vysokými teplotami. Neznamena to ale, že CNT rostou při tak vysokých teplotách, protože v plazmových reaktorech je vysoký rozdíl teplot v závislosti na vzdálenosti od plazmového elektrického oblouku. Při této metodě se vytváří všechny CNT (jednovrstvé i vícevrstvé) zároveň v různých oblastech reaktoru. Lze touto metodou vyrábět i jednovrstvé CNT, které rostou bez katalyzátoru, pouze na malé uhlíkové jednotce např. C_2 , tyto CNT sice mají délku pouze v necelých mikrometrech, avšak mají větší čistotu než CNT vyrobené metodou CCVD. Vícevrstvé CNT se v plazmovém reaktoru vytváří v blízkosti katody, což má za následek připevnění části katalyzátoru k CNT. [46]

Mechanismus růstu CNT je při této metodě zcela odlišný od CCVD. Probíhá tak že kapičky, katalyzátoru obsahující atomy uhlíku se ochlazují a klesající rozpustnost uhlíku v katalyzátoru vylučuje tyto atomy na povrch kapiček, z čehož následně roste CNT. Nečistot vyskytujících se při této metodě je mnoho např. zbytky katalyzátoru, fullerény, amorfni uhlík, špatně orientované vrstvy grafenu a další. [46]

Impulzní laserové odpařování

Metoda impulzního laserového odpařování funguje na stejném principu jako metoda plazmového elektrického oblouku s tím rozdílem, že zdrojem uhlíku je grafitový terč, který je předem naplněn katalyzátorem. Dále je atomizován ozářením laserovým paprskem, což způsobí vznik plazmy a další postup výroby je již totožný s metodou plazmového elektrického oblouku. Pro komerční využití se tato metoda přestala používat. [46]

4.3.2 Dopad na strukturně mechanické vlastnosti kompozitu

V MMNC, vyztuženém CNT, je matrice vybírána tak, aby měla nízkou hustotu a přispívala k tažnosti a houževnatosti, zatímco CNT zajišťují tuhost, pevnost a odolnost proti opotřebení MMNC. Aby mohly CNT efektivně přenášet napětí, je zapotřebí při výrobě MMNC zamezit jejich deformaci. Objemový podíl CNT musí být nízký, aby nedocházelo k vytváření van der Waalsových vazeb mezi CNT a tím k jejich shlukování. Zásadní roli na kvalitě MMNC hraje rovnoměrné rozprostření CNT v matrici a kvalita mezifázového rozhraní matrice a CNT. Prozatím nebyli hlouběji zkoumány možnosti použití CNT v titanových matricích, především kvůli vysokým teplotám potřebným při zpracování titanových slitin. Předpokládá se, že v budoucnu by se mohli vyrábět titanové MMNC vyztužené CNT pomocí práškové metalurgie. Vyztužující efekt CNT lze popsat stejně jako u GNP pomocí posilující účinnosti R , která je vyjádřena rovnicí 28. [45]

Shrnutí fyzikálních a mechanických vlastností výše popsaných druhů výztuží, používaných v MMNC:

Tabulka 7 Shrnutí fyzikálních a mechanických vlastností výztuží používaných v MMNC [10; 48]

	$\alpha [10^{-6}/K]$	$\rho [kg/m^3]$	$\lambda [W/m \cdot K]$	$E [GPa]$
<i>SiC nanočástice</i>	3,4	3 210	132	430
<i>Al₂O₃ nanočástice</i>	6,8	3 920	32,6	350
<i>Grafenové nanodeštičky</i>	—	200–400	3 000*	1 000*

* uvedené hodnoty jsou ve směru rovnoběžném s povrchem

U uhlíkových nanotrubic jsou mechanické a fyzikální vlastnosti tak silně závislé na uspořádání atomů uhlíku na povrchu nanotrubice a na tom, zda je nanotrubice tvořená jednou vrstvou nebo více vrstvami, že nelze vypsát konkrétní hodnoty těchto vlastností. Je možné říci pouze že uhlíkové nanotrubice mají záporný koeficient tepelné roztažnosti, vysoký modul pružnosti v tahu (okolo 1 000 GPa) a vysokou mez pevnosti v tahu (v řádu desítek MPa). [49]

5 Možnosti výroby MMNC

Metody výroby MMNC se rozdělují podle toho, v jakém stavu se při výrobě MMNC nachází matrice:

5.1 Metody výroby kompozitu s matricí v kapalném stavu

Metody výroby MMNC, při kterých je matrice v kapalném stavu jsou v porovnání s ostatními metodami relativně jednoduché, levné a mají potenciál být využívány i v průmyslové praxi pro výrobu přesných tvarových součástí. [4]

5.1.1 Stir casting

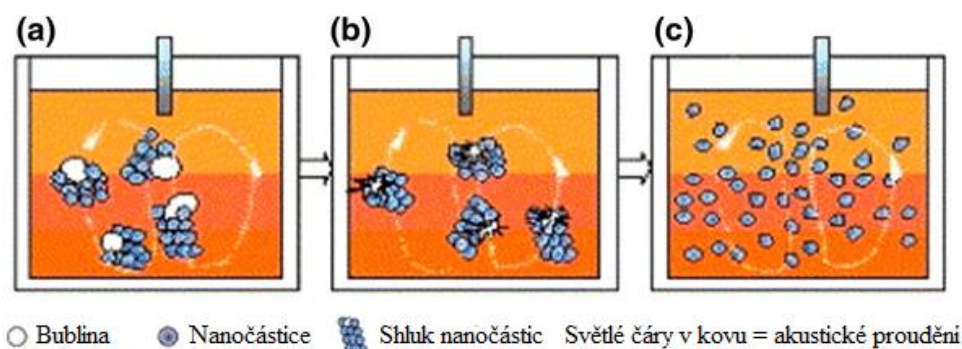
Neboli odlévání s mícháním, je jedna z nejrozšířenějších technik výroby MMNC v kapalném stavu, protože je jednoduchá, levná a vhodná i pro odlévání velkého objemu kovu. Avšak je při této metodě velmi obtížné dosáhnout homogenního rozprostření nanočástic. Tento proces je používán i pro výrobu konvenčních MMC a byl popsán již v kapitole 2.5.2, proto zde budou zmíněny pouze některé doplňující informace týkající se výroby MMNC touto metodou. Nanočástice mají větší tendenci vytvářet aglomerace, proto je obtížné touto metodou dosáhnout homogenního rozložení nanočástic v MMNC, navíc při míchání může docházet k vytváření bublin v matrici a ke vzniku pórovitosti a nežádoucích chemických reakcí. [4]

Nanočástice mohou být do matrice přidávány buď přímo, nebo přes nosný inertní plyn, který je vstřikován do taveniny dnem kelímku (např. argon), nebo tzv. vírovou metodou, která spočívá v intenzivním míchání taveniny a vzniku víru na jehož okraj se nanáší nanočástice, které jsou vírem strhávány dovnitř taveniny a relativně rovnoměrně rozprostřeny. Největšího omezení vzniku aglomerací nanočástic se dosáhne, pokud se nanočástice před přidáním do taveniny vmíchají pomocí kuličkového mletí do kovového prášku, který má stejné složení jako matrice a poté se tento prášek přidá do taveniny, kde se kov prášku roztaví a nanočástice se uvolní do matrice, čímž se částečně odstraní i problém se smáčivostí nanočástic. Tímto způsobem se vyrábí MMNC vyztužené Al_2O_3 , SiC, nebo CNT. [4]

5.1.2 Ultrazvukové odlévání

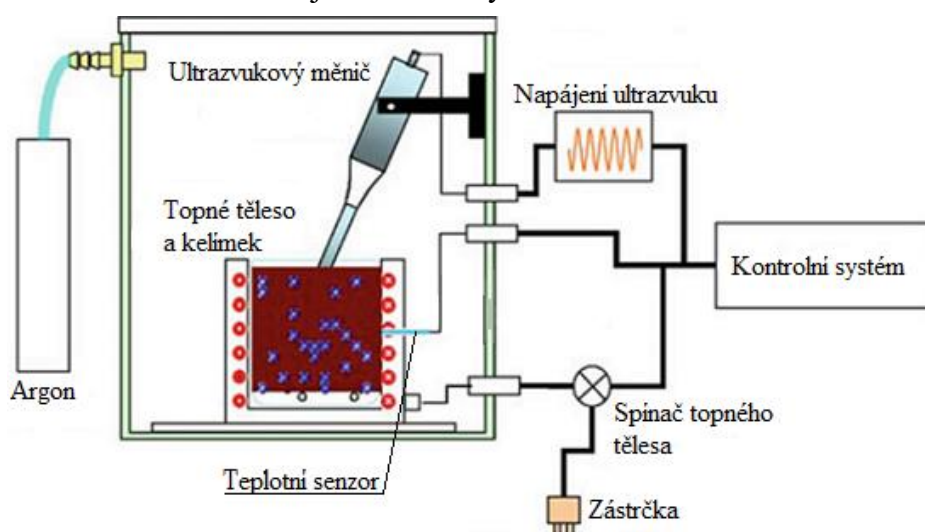
Tato metoda účinně odstraňuje shluky nanočástic, které jsou způsobeny větší tendencí k aglomeraci a nízkou smáčivostí nanočástic matricí. Je založena na principu úpravy taveniny ultrazvukovými vlnami (obvykle o frekvenci 18 až 20 kHz), buď během přidávání, nebo po přidání nanočástic do taveniny. [4]

Ultrazvukové vlny s vysokou intenzitou vytvářejí v kapalině dva typy nelineárního chování, akustické proudění a přechodnou akustickou kavitaci. Akustické proudění je makroskopický proudící efekt, při kterém vznikají v tavenině zpětné proudy, vyvolané vysokým gradientem akustického tlaku v objemu kapaliny, což taveninu efektivně promíchává. Přechodná akustická kavitace se projevuje tak, že cyklické ultrazvukové vlny o vysoké intenzitě vytváří během svého cyklu ve fázi podtlaku malé bubliny, které při fázi přetlaku zanikají, což vytváří mikro oblasti, které mohou v krátkém okamžiku v řádu mikrosekund dosahovat teplot až 5000 °C, tlaku cca 101 MPa a rychlosti ohřevu a ochlazení nad 1010 K/s. Jako jádra pro kavitaci můžou sloužit i dutiny uvnitř shluků nanočástic, které jsou ultrazvukovou vlnou rozděleny na jednotlivé nanočástice. Toto chování ultrazvukových vln (znázorněno na obrázku 37) má za následek homogenní rozprostření nanočástic v tavenině a výrobu kvalitních MMNC. [4]



Obrázek 37 Schématické znázornění přechodné akustické kavitace a akustického proudění. (a) vznik a růst bublin, (b) zánik bublin, (c) rozbití shluků nanočástic a jejich rovnoměrné rozptýlení v tavenině [4]

Aby tato metoda mohla být provedena kvalitně, je objem odlitků značně omezen výkonem ultrazvukového zdroje, takže je možné tuto metodu výroby používat pouze pro malé odlitky. To zabraňuje širšímu použití této metody v průmyslové praxi. Objem odlitku by se mohl zvětšit, pokud by tavenina byla v kelímku mechanicky míchána, takže by malá sonda zvládla zpracovat velký objem kovu. Na obrázku 38 je schématicky znázorněno odlévání touto metodou. [4]



Obrázek 38 Schéma odlévání za přítomnosti ultrazvuku [4]

5.1.3 Infiltrace roztavenou maticí

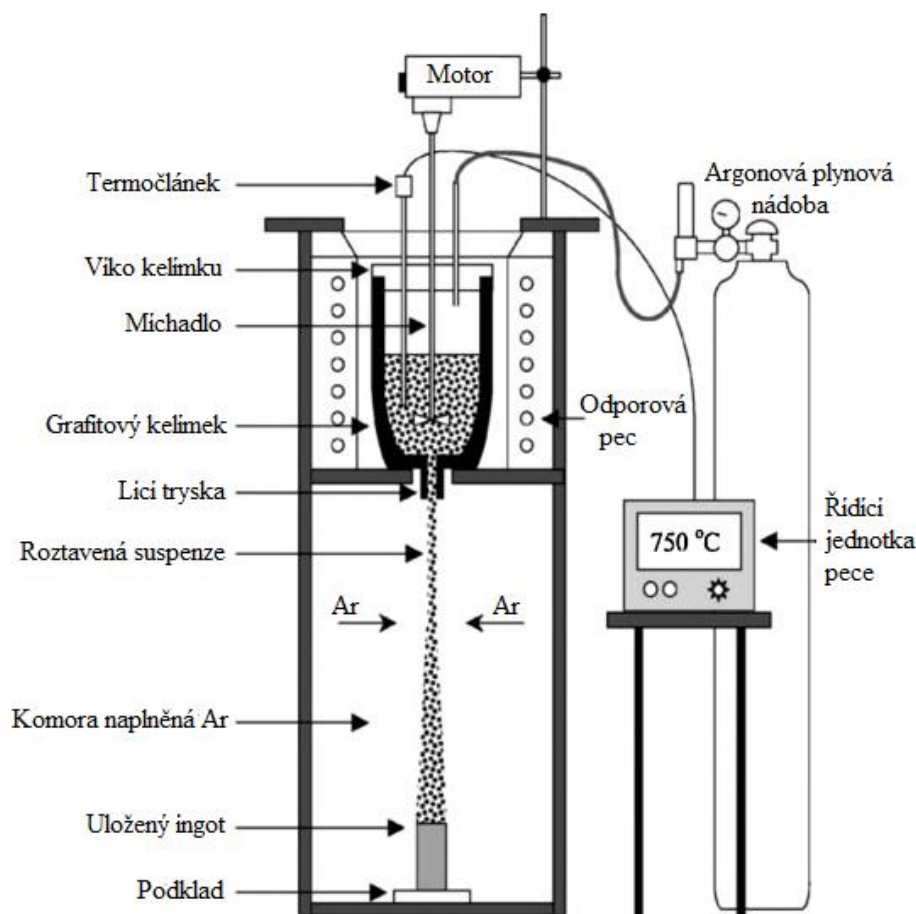
Tato metoda je spíše využívána pro výrobu MMC, ale lze pomocí ní vyrábět i MMNC. Pro výrobu MMNC se používá modifikace infiltračního procesu tak, aby tavenina zatékala do předlisku samovolně, což vyžaduje podstatně delší čas. Tato metoda infiltrace roztavenou maticí je ekonomičtější než metoda, při které je infiltrace taveniny prováděna pod tlakem, protože není zapotřebí lis, ani vakuová komora. Pro výrobu předlisků je vstupním materiálem prášek, který vznikl smícháním nanočástic s práškem (o stejném chemickém složení jako má matrice) pomocí kuličkového mlýnu. Tato metoda je omezena především dlouhou dobou infiltrace do předlisku, která by byla u velkých odlitků až příliš dlouhá a také nákladnou výrobou předlisků. [4]

5.1.4 Metoda ukládání rozptýlené taveniny (disintegrated melt deposition (DMD))

DMD metoda kombinuje výhody gravitačního odlévání a procesu rozprašování. Ač je DMD metoda vhodná jak pro výrobu hliníkových, tak hořčíkových MMNC, vyvíjí se převážně pro hořčíkové MMNC, protože překonává hlavní problémy pozorované při běžném zpracování hořčíkových materiálů. Těmi jsou vznik oxidů ve výsledném produktu z důvodu vysoké reaktivnosti hořčíku a zadržování vyztužujících nanočástic uvnitř kelímku při odlévání, což snižuje

objemový podíl výztuže v kompozitu a způsobuje nerovnoměrné rozptýlení výztuže. Oba tyto problémy lze vyřešit použitím DMD metody s technikou spodního odlévání, při které dochází k eliminaci oxidů v matrici a jelikož se před odléváním roztavená matrice neustále míchá, tak je zajištěno i rovnoměrné rozptýlení nanočástic v matrici. [4]

Na schématu DMD procesu na obrázku 39, je znázorněno, že roztavená matrice je smíchána s nanočásticemi v uzavřeném kelímku s argonovou atmosférou a následně se tato směs pomocí trysky, do které je vháněn argon, rozptýlí při teplotě 750 °C na malé kapičky, které dopadají na podklad umístěný v komoře naplněné argonem a po dopadu rychle tuhnou a vytváří ingot, který je následně možné zpracovat například vytlačováním, to umožňuje vznik velmi jemné mikrostruktury výsledného MMNC. [4]



Obrázek 39 Schématický nákres DMD procesu výroby nanokompozitu [4]

Jelikož metoda DMD zahrnuje tavení a odlévání takřka v jednom kroku, čímž šetří čas a tím pádem i náklady na výrobu MMNC, takže patří mezi potenciálně nejvíce ekonomicky výhodné metody, pro výrobu MMNC i když prozatím není v průmyslové praxi výrazně využívána. [4]

5.1.5 Tlakové lití do formy

Metoda tlakového lití do formy je jedna z možných metod pro výrobu MMNC, avšak zatím nebyla výrazně prozkoumána pro tento druh materiálu. Spočívá v tom, že se roztavená matrice smíchaná s nanočásticemi vstříkne pod vysokým tlakem do uzavřené formy. Tato metoda se vyznačuje vytvářením přesnějších tvarů odlitků, než je tomu u gravitačního či nízkotlakého lití, vysokou rychlostí plnění formy a tuhnutí MMNC (od několik sekund do několika minut v závislosti na tloušťce stěny odlitku), což vede k vytváření jemnozrnných struktur. Zároveň však tento proces vyvolává jistý stupeň pórovitosti výsledného MMNC. [4]

5.2 Metody výroby kompozitu s matricí v pevném stavu

Tyto metody výroby MMNC jsou založeny na práškové metalurgii. Mezi hlavní výhody těchto metod patří možnost zvýšení objemového podílu nanočástic, aniž by došlo k jejich aglomeraci, odstranění problémů spojených se špatnou smáčivostí nanočástic matricí, možnost kombinace matrice a výztuže, které by nebylo možné získat výrobními postupy, při kterých je matrice přítomna v tekutém stavu. Tyto metody jsou vyvíjeny převážně pro velkosériovou výrobu malých součástí používaných v automobilovém průmyslu. Hlavními nevýhodami těchto metod jsou vysoká cena prášků a velká porozita vzniklá při slinování prášku. [4]

5.2.1 Prášková metalurgie

Proces práškové metalurgie byl již popsán v kapitole 2.5. Jednotlivé fáze tohoto procesu by se daly jednoduše shrnout jako: smíchání matricové slitiny a nanočástic; zhutnění směsi; odplynění zhutněné struktury za účelem odstranění vodní páry, plynů a těkavých nečistot (maziv, směšovací a míchacích přísad); konsolidace zhutněné struktury (přímé slinování, izostatické lisování za tepla, vakuové izostatické lisování za tepla, vytlačování, nebo slinování za studena). [4]

5.2.2 Mechanické legování

Mechanické legování je součástí práškové metalurgie, kdy se při výrobě prášku pouze nesmísí matrice s výztuží, ale pomocí vysokoenergetického mísení mlecím médiem, se matrice s výztuží spojí pevnou vazbou, čímž se odstraní dutiny mezi matricí a výztuží a výsledný MMNC má menší porozitu. Pevná vazba je u mechanického legování vytvářena navařováním matrice a výztuže za studena, rozlomením a opětovným svařením. Zpevnění MMNC se dosahuje pomocí zjemnění zrna matrice a rovnoměrného rozprostření výztuže v matrici. [4]

Vysokoenergetické mletí prášku probíhá v kuličkovém mlýnu, kde jsou jako mlecí kuličky použity kuličky z nerezové oceli, nebo z karbidu wolframu, protože mají vysokou hustotu a tím pádem i větší kinetickou energii. Hlavními parametry, které ovlivňují kvalitu MMNC jsou poměr mlecích kuliček k velikosti zrn prášku, čas a mlecí rychlost. Aby mohlo dojít k vytvoření nanoprášku, je nutné do procesu mletí přidat kontrolní činidlo, které zamezí vytváření velkých shluků prášku způsobených svařováním za studena a prášek se pouze plasticky deformuje a redukuje velikost svých zrn. Jako kontrolní činidlo lze použít metanol (CH_3OH), kyselinu stearovou ($\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$), nebo parafínové sloučeniny. Takto získané prášky mohou být použity nejen při procesu práškové metalurgie, ale i pro výrobu MMNC odlévacími postupy, kdy se do matrice pro lepší smáčivost přidává výztuž v podobě takového prášku. [4]

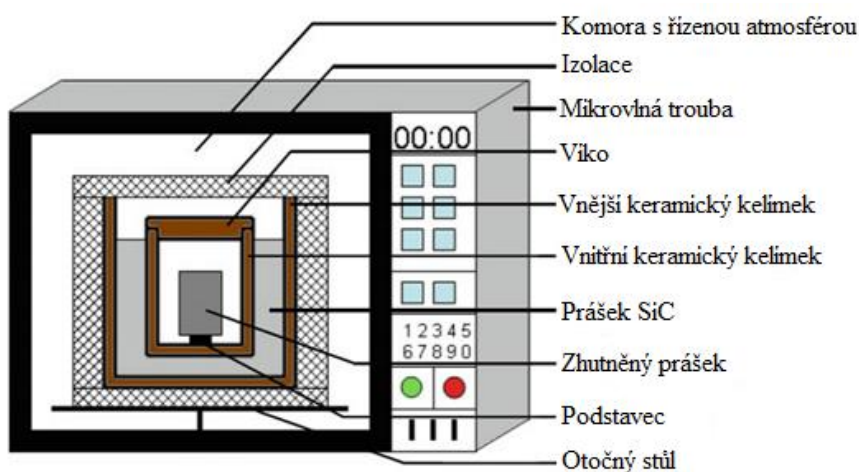
Při mletí za pokojové teploty se prášek výrazně zahřívá což vede k rychlé regeneraci a rekrytalizaci mikrostruktury, pokud je prášek mlet v kryogenním prostředí (např. v tekutém dusíku), pak se regenerace a rekrytalizace zcela potlačí což zefektivní mechanické mletí, vytvoří jemnější zrna prášk a potlačí škodlivé chemické reakce mezi matricí a výztuží. [4]

5.2.3 Mikrovlnné slinování

Mikrovlnné slinování je netradiční způsob slinování v procesu práškové metalurgie. Ohřev pomocí mikrovln je zásadně odlišný od konvenčních způsobů ohřevu. Zahrnuje přeměnu elektromagnetické energie na tepelnou energii, která je okamžitá, rychlá a vysoce účinná v celém objemu materiálu. Kov ve formě zhutněného prášku snadno absorbuje mikrovlny při pokojové teplotě, což vede k jeho efektivnímu a rychlému ohřevu. Bylo však zjištěno, že při této metodě ohřevu vzniká v jádru součásti vyšší teplota než na jejím povrchu, což vede k rozdílné mikrostruktuře podél průřezu součásti. Aby byl tento rozdíl v mikrostruktuře odstraněn, byl vyvinut obousměrný hybridní mikrovlnný ohřev, který je popsán níže. [4]

5.2.4 Obousměrné hybridní mikrovlnné slinování

Pro slinování touto metodou je nutno použít pomocné prvky, kterými jsou částice nebo vlákna SiC, aby došlo k co největšímu snížení teplotního rozdílu na povrchu a uvnitř ztuhlého prášku kompozitu. Schéma tohoto procesu je znázorněno na obrázku 40, kde je jako zdroj mikrovln použita kuchyňská mikrovlnná trouba, ve které jsou umístěny předlisky ztuhlého prášku ve vnitřním kelímku, který je umístěn v dalším kelímku a mezi těmito kelímkami je nasypán prášek SiC. SiC prášek má za úkol pohltit mikrovlny a rychle se ohřát. Ztuhlý prášek je v důsledku zahřívání dvěma způsoby. Zprvu vlastní absorpcí mikrovln je ohříván směrem z jádra na povrch. Zadruhé sáláním tepla z ohřátého SiC prášku je ztuhlý prášek zahříván směrem z povrchu do jádra. Tímto obousměrným ohřevem se dosáhne rovnoměrné teploty podél celé tloušťky vzorku a vytvoří se tak homogenní mikrostruktura součásti. Tato metoda zajišťuje dobré spojení nanočástic s matricí a eliminuje pórovitost vzniklého MMNC. [4]



Obrázek 40 Schéma obousměrného hybridního mikrovlnného slinování [4]

Výhodami této metody jsou především (1) úspora času a energie, (2) rychlé zahřívání, (3) jemná mikrostruktura výsledného MMNC a tím zlepšené mechanické vlastnosti, (4) nepotřebnost inertní atmosféry i pro velmi reaktivní materiály jako je hořčík, (5) nízká zátěž životního prostředí, (6) téměř žádná pórovitost. [4]

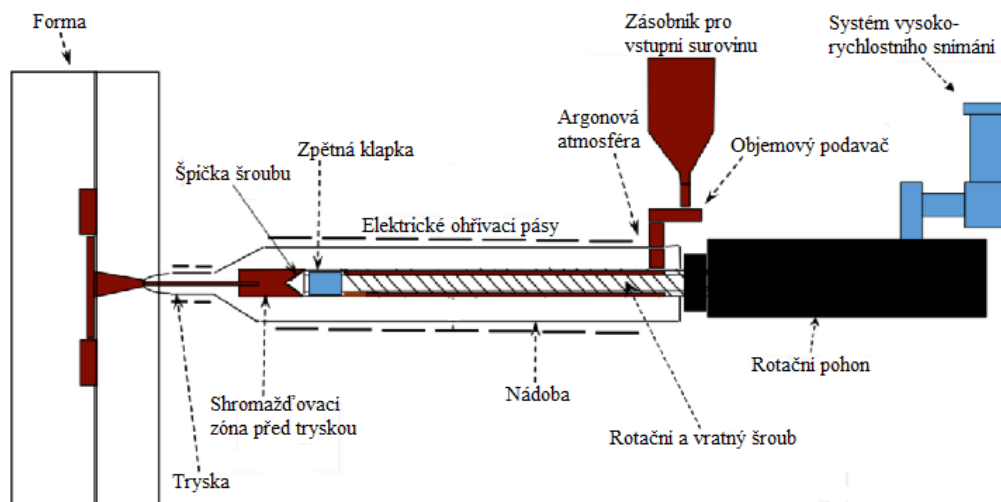
5.3 Metody výroby kompozitu s matricí v polotuhém stavu

Při těchto metodách výroby je matrice přítomna jak v tuhém, tak v tekutém stavu, obsah tuhé fáze se při těchto procesech obvykle pohybuje mezi 20 a 60 %. Výhody těchto procesů oproti odlévacím procesům jsou především malé smrštění, nízká pórovitost díky neturbulentnímu plnění formy a nižší teplota během zpracovávání. Tyto metody lze rozdělit do dvou hlavních skupin na thixo-procesy a rheo-procesy. [4]

5.3.1 Thixoprocess

Thixoprocess jsou metody výroby MMNC založené na stejném principu jako metody rheoprocessing s tím rozdílem, že polotuhá kaše není vytvářena při tuhnutí taveniny, ale je v podobě speciální suroviny s nedendritickou strukturou, která je na začátku thixoprocessu v pevném stavu a je znovu ohřívána a částečně natavována. Speciální suroviny může být vyráběna různými způsoby, kterými je mimo jiné mechanické míchání během tuhnutí (jako u rheocasting), kontinuální lití kombinované s magnetohydrodynamickým mícháním (pro zjemnění zrna), kontinuálním litím s ultrazvukem, nebo procesy s nízkým přehřátím. Na závěr se vytvořená kašovitá směs většinou vstříkává do vytvrzených ocelových forem ve tvaru vyráběné součásti. [4]

Thixoprocесů existuje více druhů například thixo-lití, thixo-kování, nebo thixo-tlakové lití, jehož schéma je znázorněno na obrázku 41.



Obrázek 41 Schéma zařízení pro thixo-tlakové lití⁸

5.3.2 Rheoprocessing

Rheoprocessing není jedna metoda výroby MMNC, nýbrž soubor více metod pro výrobu těchto kompozitů, které mají pár společných znaků. Pro všechny rheoprocесы je charakteristické, že polotuhá suspenze vzniká při ochlazení taveniny během procesu odlévání. Společné je rovněž jejich snadná realizovatelnost ve slévárně, jelikož se pro tyto postupy dá použít standardní tavné a transportační zařízení, standardní postupy čištění, odplynění a manipulace. Jednotlivé rheoprocесы se od sebe liší převážně rozdílnými procesy výroby kaše. [4]

Metoda Hong-Nano Casting (H-NCM)

Při této metodě se využívá elektromagnetického pole ve fázi lití a chlazení, což pomáhá při homogenizaci teploty kaše a zvýšení celkového přenosu tepla. Tyto dva efekty mají za následek rychlé ochlazování a rozsáhlou nukleaci zrn. [4]

Proces Rheo Die Casting (RDC)

Proces známý rovněž jako Twin Screw Rheo Molding, což v překladu znamená dvoušroubové rheo lití, nazývá se tak, protože využívá dvou šroubovic pro míchání směsi roztavené matrice s nanočásticemi, která zároveň řízeně chladne, což vede ke vzniku velkého smykového napětí, které láme oxidy do malých kulatých částic a rovnoměrně je rozprostírá v matrici. [4]

Kontinuální proces rheo přeměny

Zde se suspenze vytváří tak, že se tavenina nechá procházet chlazeným reaktorem (měděným, nebo železným blokem s vnitřním krouceným kanálem, který způsobuje, že tavenina při průchodu tímto kanálem vychladne a částečně ztuhne ve smyku). [4]

Compocasting

Metoda compocasting je nejrozšířenější ze všech metod rheoprocessing pro výrobu MMNC. Tato metoda se používá i pro výrobu MMC a byla již popsána v kapitole 2.5. Používá se převážně pro slitiny, které mají široký teplotní interval tuhnutí z hliníkových slitin je jednou z nepoužívanějších například slitina A356, která má teplotní interval tuhnutí 43 °C. [4]

⁸ Obrázek 41 je vložen z: <http://www.thixoworks.com/thixomolding/process.php>

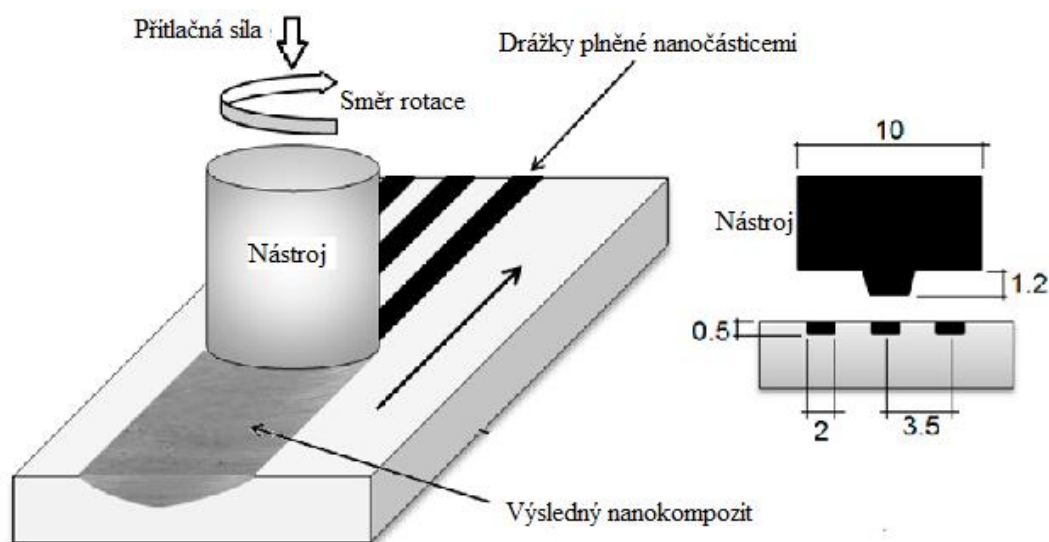
5.4 Hybridní a speciální metody výroby nanokompozitu

Při výrobě MMNC často dochází k spojování výše popsaných výrobních procesů. Toto spojování často zahrnuje kombinaci některé z částí procesu práškové metalurgie a procesu odlévání MMNC. Například pokud se do roztavené matrice nepřidávají samotné nanočástice, ale přidávají se ve formě prášku o stejném chemickém složení jako má matrice, který byl mlet v kuličkovém mlýně současně s nanočásticemi, které s ním byly tímto mletím pevně spojeny. Tento konkrétní hybridní proces výroby MMNC pomáhá zlepšovat smáčivost nanočástic matricí a vytvořit homogenní strukturu MMNC. [4]

5.4.1 Proces třecího míchání (FSP)

Tento proces původně vznikl pro výrobu povrchově vyztužených MMNC, ale v posledních letech se tato technologie vyvíjí jako alternativní metoda výroby objemově vyztužených MMNC. Během FSP metody je na povrch matrice s drážkami naplněnými požadovaným objemem nanočástic přiložen rotující nástroj, který se zároveň posunuje dopředu tak, aby pokryl oblast, která se má stát kompozitem. Při tomto pohybu nástroje vzniká mezi nástrojem a povrchem velké teplo v důsledku tření což způsobuje, že se nanočástice dostávají dovnitř matrice. Tato metoda výroby objemových MMNC zatím nebyla úspěšně provedena a stále je ve vývojovém stádiu, neboť se prozatím nepodařilo touto metodou rovnoměrně rozprostřít nanočástice a tloušťka součásti je silně omezena působením rotačního nástroje. Tato metoda je vhodná pro výrobu MMNC na bázi hliníku, nebo hořčíku, vyztužených keramickými nebo uhlíkovými nanočásticemi. [4]

Na obrázku 42 je znázorněno schéma procesu výroby povrchově vyztuženého MMNC třecím mícháním, výroba objemově vyztuženého MMNC tímto procesem by vypadala stejně, s tím rozdílem, že výsledný kompozit by vznikl v celém průřezu desky, ne pouze na povrchu.

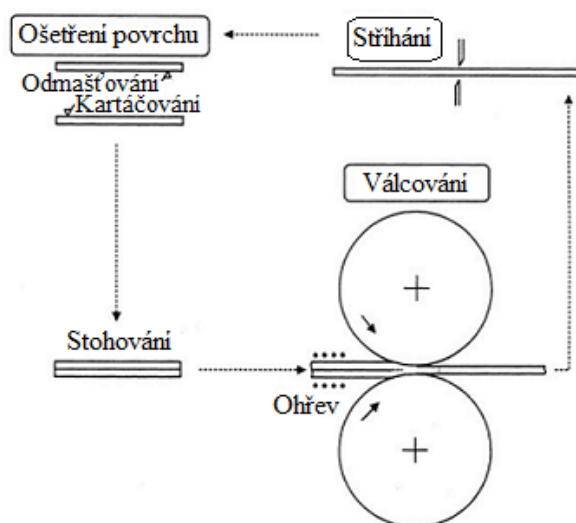


Obrázek 42 Schéma procesu výroby povrchově vyztuženého nanokompozitu třecím mícháním⁹

⁹ Obrázek 42 je vložen z: <http://www.mdpi.com/2075-4701/8/2/113>

5.4.2 Opakované válcování

Tato metoda je metoda výroby strukturovaných MMNC v pevné fázi. K výrobě strukturovaných MMNC využívá velkých plastických deformačních procesů, kromě výroby strukturovaných MMNC umožňuje rovněž vyrobit ultrajemné krystalické materiály. Celý proces se skládá z kusů plechů, které jsou válcovány tak, že je jejich tloušťka snížena až o 50 %, takto válcovaný plech se rozřeže na dva kusy, které se na sebe položí a znovu se válcují. Částice se vkládají mezi listy před válcováním a při opakovaném válcování je zaznamenáno rovnoměrnější rozprostření těchto částic v matici, stejně jako je zaznamenáno snížení porozity a zvýšení vazebných sil mezi maticí a výztuží. Díky těmto efektům mají výsledné kompozity vyšší mechanické vlastnosti (pevnost v tahu, pevnost v tlaku, tvrdost, odolnost proti opotřebení) než nevyztužené slitiny. [4]



Obrázek 43 Schéma opakovaného válcování [4]

Přehled všech zde zmíněných metod pro výrobu MMNC a možnost využití těchto metod pro různé druhy vyztužujících fází:

Tabulka 8 Shrnutí metod výroby MMNC podle druhu výztuže

Výrobní technologie	Nanočástice	Nanodestičky	Nanotrubice
Stir casting	✓	✓	✓
Ultrazvukové odlévání	✓		
Infiltrace roztavenou maticí	✓	✓	✓
Metoda ukládání rozptýlené taveniny	✓		✓
Tlakové lití do formy	✓		✓
Prášková metalurgie	✓	✓	✓
Mechanické legování	✓	✓	
Mikrovlnné slinování	✓	✓	✓
Obousměrné hybridní mikrovlnné slinování	✓	✓	✓
Thixoprocesy	✓		
Rheoprocesy	✓	✓	✓
Proces třecího míchání	✓		
Opakované válcování	✓	✓	

6 Předpokládaný vývoj MMNC v budoucnosti

Výzkum a vývoj MMNC v dnešní době probíhá pouze na laboratorní úrovni, aby mohly být MMNC vyráběny v průmyslové praxi, bude se muset vyvinout takový způsob výroby MMNC, který bude relativně jednoduchý, bude mít nízké výrobní náklady a bude možné jím vyrábět velký objem kvalitních výrobků. Dále je před zavedením do průmyslové praxe nutné detailněji popsat některé vlastnosti MMNC, kterým se doposud nevěnovala příliš velká pozornost. Těmito vlastnostmi jsou především jejich únavové a korozní chování. V neposlední řadě musí být ještě před zavedením průmyslové výroby MMNC popsána rovněž možnost jejich recyklace ve smyslu obnovení původních vlastností kompozitu. Recyklací není myšlena rekultivace, při které je oddělena matrice od výztuže a dále jsou tyto komponenty zpracovávány odděleně. [4]

MMNC by v budoucnosti mohly nahradit především konvenční MMC, které musí obsahovat daleko větší objemový podíl výztuží, aby dosáhly relativně podobných vlastností jako mají MMNC. Konvenční MMC by mohly být nahrazeny MMNC například v leteckých, kosmických a automobilových aplikacích tam, kde je požadována vysoká tuhost, pevnost a odolnost proti opotřebení a zároveň také nízká hmotnost v čemž MMNC nad MMC vynikají. Dále by MMNC mohly být rovněž použity jako ochranné obaly pro elektroniku, například pro obaly černých skříněk, nebo jako polovodičové obaly. [4]

Výroba MMNC v průmyslové praxi

Metody výroby MMNC, kdy je matrice přítomna v kapalném stavu jsou sice hojně používány pro výrobu konvenčních MMC, ale výroba MMNC těmito způsoby skýtá řadu překážek, které výrobu kvalitních MMNC těmito způsoby dělají značně obtížnou. Převážně proto, že nanočástice mají velkou tendenci k vytváření aglomerací, tudíž je velmi těžké dosáhnout jejich rovnoměrného rozptýlení v matrici pouhým mechanickým mícháním. Tento problém částečně řeší metoda infiltrace předlisku s nanočásticemi roztavenou matricí. Tato metoda je ale silně závislá na kvalitě předlisku, který rovněž může obsahovat aglomerace. Řešením tohoto problému by se mohla stát metoda DMD, kde je sice kvalita výsledného MMNC silně závislá na parametrech jako je např. rychlost plynu proudícího tryskou a vzdálenost mezi tryskou a podkladem, které se musí měnit v závislosti na tvaru výrobku, ale lze touto metodou vyrábět MMNC v podobě ingotů, které se do konečného tvaru výrobku ještě dále musí zpracovat. Metoda, která poskytuje nejrovnoměrnější rozložení nanočástic v matrici se zdá být ultrazvukové odlévání, které má však pro zavedení do průmyslové praxe řadu nevýhod, kterými je především omezený objem vyrobeného MMNC rozměrem ultrazvukové sondy a výkonem ultrazvukového zdroje, což by se však dalo vyřešit mícháním roztavené směsi, při průběhu tohoto procesu čímž by se objem výroby dal zvětšit. Tento systém zpracování již byl popsán v článku [50], kde bylo k míchání roztavené směsi použito mechanické čerpadlo s radiálním oběžným kolem. Při míchání proudí roztavená směs skrz ultrazvukovou kavitační zónu, v níž dochází k rovnoměrnému rozprostření výztuže. Což umožňuje výrobu velkého objemu MMNC i pomocí malých ultrazvukových zařízení. Tímto systémem již bylo úspěšně vyrobeno cca 27 kg MMNC na bázi hliníku. [4; 50]

Z procesů, kdy se matrice nachází v polotuhém stavu jsou velmi slibné metody, které by mohly být v budoucnosti používány v průmyslové praxi především metoda compocasting a trixoprocessing. Oběma těmito metodami lze dosáhnout velmi kvalitních MMNC. Výhoda metody compocasting spočívá v tom, že nevyžaduje speciální nedendritickou surovinu, avšak aby se dosáhlo co nejrovnoměrnějšího rozložení výztuže, je třeba po této metodě provést ještě například ultrazvukovou kavitaci v kapalném stavu, nebo výsledný odlitý kompozit ještě dále tvářet vytlačováním nebo kování. Odlité kompozity metodou thixoprocessing sice nepotřebují další

úpravu, ale za to potřebují speciální nedendritickou surovinu, kterou však při nízkých objemových podílech nanočástic není příliš velký problém získat, zvláště když například u thixo-tlakového lití projde roztavená kaše ještě přes šroubový mechanismus, který ji ještě více promíchá a vytvoří tak ještě homogennější strukturu. [4]

Všechny tyto výše popsané výrobní postupy však budou muset být ještě hlouběji zkoumány, aby se mohly úspěšně zavést a používat i pro komerční účely.

Korozní odolnost

Protože se kompozity skládají ze dvou či více materiálů, které mají rozdílný korozní potenciál a vlastnosti, hrozí u nich větší riziko vzniku koroze. Koroze mezi složkami kompozitu může vzniknout buď chemickou, fyzikální, nebo galvanickou interakcí. Pokud mezi složkami kompozitu vznikne koroze, může dojít k rapidnímu urychlení koroze součásti oproti součásti, která je vyrobena z nevyztužené matricové slitiny. Toto chování je obzvláště nežádoucí u konstrukčních prvků, protože koroze snižuje pevnost a tuhost konstrukce což může vést až k fatálním poruchám. V dnešní době však korozní chování MMNC není příliš popsáno, tudíž se předpokládá, že bude popsáno v budoucnosti ještě před zavedením výroby MMNC do průmyslové praxe. Doposud bylo zjištěno, že hliníkové MMNC vyztužené SiC nebo Al_2O_3 nanočásticemi vykazují lepší korozní odolnost v roztoku NaCl než čistá Al matrice, dále se také prokázalo že s rostoucí velikostí nanočástic se korozní odolnost zhoršuje, stejně tak pokud se zvýší objemový podíl nanočástic nad 3 %, pak snížení korozní odolnosti vzniká kvůli zvýšené aglomeraci nanočástic. Na druhou stranu bylo prokázáno, že hořčíkové MMNC vyztužené CNT vykazují nižší korozní odolnost v roztoku NaCl a to z důvodu mikrogalvanického působení mezi katodickými CNT a anodickou hořčíkovou maticí. [4; 51; 52]

Recyklace MMNC

Jelikož se v dnešní době klade velký důraz na ochranu životního prostředí je možnost úplné recyklace MMNC nutností pro zavedení do průmyslové praxe. Recyklace MMNC není prospěšná pouze pro životní prostředí, ale rovněž i z ekonomického hlediska, protože při recyklaci se spotřebuje daleko méně energie než při výrobě zcela nových MMNC. Otázkou zůstává, zda recyklovaný MMNC lze vyrobit tak, že bude dosahovat stejných vlastností jako nerecyklovaný MMNC. Jeden z prvních pokusů, který byl realizován a v němž byl recyklován kompozit s maticí z hořčíkové slitiny AZ31 vyztužený 1,5 obj.% nanočástic Al_2O_3 , o velikosti cca 50 nm pomocí metody DMD s následně zpracovány pomocí vysokoteplotní extruze. Mechanické vlastnosti tohoto kompozitu se po recyklaci nijak výrazně nezměnili, což ukazuje, že by se v budoucnu mohly MMNC s úspěchem recyklovat, aby se toto tvrzení prokázalo, bude nutné ještě provést více pokusů na více materiálech a detailně popsat způsoby recyklace MMNC. [4; 53]

Únavová odezva

Únava je nejčastější příčinou selhání součástí, které jsou využívány pro aplikace požadující vysoký výkon i přesto zatím nebyla u MMNC hlouběji popsána. Zabývalo se jí zatím jenom velmi málo prací, které ukazují na to, že únavové chování MMNC je silně závislé na druhu matrice a výztuže a přítomnosti pórů a aglomerací, proto by toto chování mělo být rozsáhle zkoumáno a popsáno. [4]

7 Diskuze a závěry

Cílem této práce bylo definovat pojem MMNC, jejich rozdělení, zjistit možnosti výroby zpevňujících složek a možnosti výroby MMNC a popsat mechanismy zpevnění a dopad na strukturně-mechanické charakteristiky. Aby mohlo být toto popsáno, bylo v první řadě nutné definovat pojem kompozitních materiálů.

Konvenční kompozity byly rozděleny podle druhu matrice (polymerní, keramická nebo kovová) a podle druhu výztuže (dlouhá vlákna, krátká vlákna, whiskery nebo částice). Na kompozitech s polymerní matricí byly definovány některé základní pojmy, které jsou využívány pro všechny kompozitní materiály jako je například specifický modul pružnosti a specifická pevnost. Dále v této sekci byly popsány nejčastěji používané kovové matrice (hliník, hořčík a titan), které jsou používány i v MMNC a vyztužující fáze používané pro kompozitní materiály obecně s velikostí v řádu jednotek až stovek mikrometrů. V této sekci jsou popsány i mechanismy zpevnění, které se uplatňují jak u MMC, tak u MMNC. Je zde popsáno, že u vláknových MMC se nejvíce uplatňuje mechanismus přenosu napětí z matrice na výztuž a ostatní mechanismy zpevnění jako jsou zbytková termická pnutí, Orowanův mechanismus zpevnění, disperzní zpevnění a zjemnění zrn matrice se uplatňují velmi málo. Pro částicové MMC jsou hlavními mechanismy zpevnění disperzní zpevnění a zbytková termická pnutí, oba tyto mechanismy zvyšují pevnost kompozitu tím, že zvyšují hustotu dislokací v kompozitu. Naopak u MMNC se uplatňuje nejvíce Orowanův mechanismus zpevnění, který je u konvenčních MMC značně omezen velikostí částic a jejich vzájemnou vzdáleností což je u nanočástic eliminováno a Orowanův mechanismus se stává hlavním mechanismem zpevnění. Pokud jsou MMNC vyráběny některým z výrobních postupů, při kterém je matrice kompozitu v tekutém stavu, pak je dalším mechanismem zpevnění zjemnění zrn matrice, které se u MMNC výrazně projevuje pouze do cca 3 obj. % nanočástic, při použití většího objemu nanočástic, začnou nanočástice vytvářet aglomerace na hranicích zrn, což má negativní dopad na mechanické vlastnosti MMNC. Poslední část téhle sekce je věnována možnostem výroby konvenčních MMC, jež některé z nich jsou používány i pro výrobu MMNC jako například infiltrace roztavenou matricí, stir casting, com-pocasting nebo prášková metalurgie.

Další kapitoly této práce jsou věnovány již čistě MMNC, a to hlavně druhům výztuží a možnostem jejich výroby a následně i možnostem výroby samotných MMNC. Nejprve jsou popsány jako výztuž používaná v MMNC nanočástice, na kterých jsou popsány faktory, které ovlivňují zachování nano-velikost výztuže, jako je kritická velikost nanočástic, aglomerace nanočástic, síly vznikající mezi částicemi a propojení mezifázového rozhraní (matrice-výztuž). Posléze jsou zde popsány některé možnosti výroby nanočástic a jejich dopad na strukturně-mechanické vlastnosti výsledného MMNC. Takto jsou popsány i grafenové nanodestičky a uhlíkové nanotrubičky v následujících dvou podkapitolách. Za tímto popisem nano-výztuží následuje kapitola věnovaná výrobním postupům používaných pro výrobu MMNC, jsou zde popsány hlavně výrobní postupy, které nejsou využívány pro výrobu konvenčních MMC jako například ultrazvukové odlévání, metoda ukládání rozptýlené taveniny (DMD), obousměrné hybridní mikrovlnné slinování, thixoprocessy nebo proces třecího míchání (FSP).

Poslední kapitola je věnována předpokládanému vývoji MMNC v budoucnosti, kde je popsáno, že MMNC dosahují lepších vlastností než MMC, což by v budoucnosti mohlo vést k částečnému nahrazení MMC tam, kde je žádoucí zlepšení vlastností dnes používaných MMC, například v leteckém a automobilovém průmyslu. Aby však mohlo dojít k tomuto nahrazení, bude ještě zapotřebí zdokonalit způsob výroby MMNC tak, aby se předešlo vzniku nežádoucích jevů,

kteře mohou při výrobě MMNC nastat a dále musí být ještě detailněji zkoumány a popsány některé vlastnosti MMNC, jako jejich korozní odolnost, únavová odezva, nebo možnosti recyklace MMNC.

Porovnání MMC a MMNC

Konvenční MMC mají na rozdíl od MMNC již vyřešený způsob výroby a používají se celkem běžně v průmyslové praxi. Protože MMC mají výztuže o velikosti v řádu jednotek až stovek mikrometrů, které mají daleko menší tendenci ke tvorbě aglomerací, je jejich výroba odlévacími postupy značně jednodušší než výroba MMNC těmi stejnými postupy. Dále také při výrobě MMC mohou být vyztužující fáze v kontaktu s roztavenou matricí delší dobu, aniž by došlo k jejich roztavení, což je u MMNC omezeno tím, že nanočástice mají nižší teplotu tání, než částice s velikostí v řádu mikrometrů a o stejném chemickém složení, jak popisuje rovnice 28 v kapitole 4.1.2. S tímto souvisí i větší riziko hrubnutí zrn matrice při vysokých teplotách. Nevýhoda MMC oproti MMNC však spočívá ve vlastnostech výsledných kompozitů. Zatímco MMC mají často nižší tažnost a houževnatost než nevyztužená matrice, MMNC díky většímu uplatnění Orowanova mechanismu zpevnění dosahují velkého vylepšení těchto vlastností. Vzhledem k tomu, že MMNC vykazují nejlepší mechanické vlastnosti při nízkých objemových podílech vyztužujících částic a tyto částice jsou navíc v řádu desítek nanometrů, vykazují tyto kompozity rovněž lepší obrobiteľnost než MMC, protože takto malé částice v tak malém počtu daleko méně opotřebovávají obráběcí nástroj, než pokud je obráběn MMC, který má větší obsah výztuží větších rozměrů, kdy se obráběcí nástroj při obrábění nejvíce opotřebovává právě při narážení do těchto vyztužujících fází.

8 Seznam literatury

- [1] JANČÁŘ, Josef. *Úvod do materiálového inženýrství polymerních kompozitů*. Vyd. 1. Brno: Vysoké učení technické v Brně, 2003. ISBN 80-214-2443-5.
- [2] MICHNA, Štefan. *Encyklopedie hliníku*. [CD-ROM]. Děčín: Alcan Děčín Extrusions, 2005. ISBN 80-89041-88-4.
- [3] HALE, Justin. Composites in the airframe and primary structure. *AERO* [online]. Boeing Commercial Airplanes, 2006, (24), 18-20 [cit. 2018-03-26]. Dostupné z: http://www.boeing.com/commercial/aeromagazine/articles/qtr_4_06/AERO_Q406_article4.pdf
- [4] CESCHINI, Lorella. *Aluminum and magnesium metal matrix nanocomposites*. New York, NY: Springer Berlin Heidelberg, 2016. ISBN 978-981-10-2680-5.
- [5] *ASM Handbook vol. 21 Composites*. Fifth printing. June 2007. Materials Park: ASM International, 2001. ISBN 0-87170-703-9.
- [6] Mendělejevova periodická soustava prvků. *Periodická tabulka* [online]. 2009 [cit. 2018-03-31]. Dostupné z: <http://www.prvky.com/periodicka-tabulka.html>
- [7] DRÁPALA, Jaromír. *Hořčík, jeho slitiny a binární systémy hořčík - příměs: Magnesium, its alloys and Mg-admixture binary systems*. 1. vyd. Ostrava: Vysoká škola báňská - Technická univerzita, 2004. ISBN 80-248-0579-0.
- [8] *ASM Specialty handbook*. 1st print. Editor M. M. AVEDESIAN, editor Hugh BAKER. Materials Park: ASM International, 1999. ISBN isbn0871706571.
- [9] PTÁČEK, Luděk. *Nauka o materiálu II*. 2. opr. a rozš. vyd. Brno: CERM, 2002. ISBN 80-7204-248-3.
- [10] DIERINGA, H. Applications: magnesium-based metal matrix composites (MMCs). *Fundamentals of Magnesium Alloy Metallurgy*. Geesthacht, Germany: Elsevier, 2013, s. 317-341. DOI: 10.1533/9780857097293.317. ISBN 9780857090881.
- [11] DROZD, Zdeněk, Zuzanka TROJANOVÁ a Pavel LUKÁČ. Vliv mechanického zatěžování na vlastnosti kompozitu s matricí z hořčíkové slitiny AX41. *Materiálové inženýrství*. Žilina (SK): Strojnícka fakulta Žilinskej univerzity, 2007, (32007), 92-95. ISSN 1335-0803.
- [12] ZHENG, Mingyi, Kun WU, Congkai YAO, S. KAMADO a Y. KOJIMA. Squeeze cast Al18B4O33 whisker-reinforced magnesium matrix composite. *Journal of Materials Science Letters*. 2002, **21**(7), 533-535. DOI: 10.1023/A:1015496619283. ISSN 02618028.
- [13] JIN, Peipeng, Li HAN, Shanhua CHEN, Jinhui WANG a Yunpeng ZHU. Microstructure and tensile properties of ZnO-coated magnesium borate whisker reinforced AZ31B composite. *Materials Science and Engineering: A*. 2012, **554**(554), 48-52. DOI: 10.1016/j.msea.2012.06.008. ISSN 09215093.
- [14] ZAPLETAL, Josef, Zuzanka TROJANOVÁ, Pavel DOLEŽAL, Stanislava FINTOVÁ a Michal KNAPEK. Elastic and Plastic Behavior of the QE22 Magnesium Alloy Reinforced with Short Saffil Fibers and SiC Particles. *Metals*. 2018, **8**(2), 133-. DOI: 10.3390/met8020133. ISSN 2075-4701.
- [15] SRBA, Ondřej. *Komplexní studium jemnozrnných polykrystalů Cu a slitiny CuZr připravených metodami equal channel angular pressing a high pressure torsion*. Praha, 2012. Disertační práce. Univerzita Karlova v Praze. Vedoucí práce Miloš Janeček.

- [16] ZHANG, Z a D CHEN. Consideration of Orowan strengthening effect in particulate-reinforced metal matrix nanocomposites: A model for predicting their yield strength. *Scripta Materialia*. 2006, **54**(7), 1321-1326. DOI: 10.1016/j.scriptamat.2005.12.017. ISSN 13596462.
- [17] SMALLMAN, R.E. a A.H.W. NGAN. Precipitation Hardening. *Modern Physical Metallurgy*. Elsevier, 2014, s. 499-527. DOI: 10.1016/B978-0-08-098204-5.00013-4. ISBN 9780080982045.
- [18] CAO, G., H. CHOI, H. KONISHI, S. KOU, R. LAKES a X. LI. Mg–6Zn/1.5%SiC nanocomposites fabricated by ultrasonic cavitation-based solidification processing. *Journal of Materials Science*. 2008, **43**(16), 5521-5526. DOI: 10.1007/s10853-008-2785-9. ISSN 0022-2461.
- [19] DIERINGA, Hajo a Karl KAINER. Magnesium Matrix Composites: State-of the-Art and what's the Future. *Advanced Materials Research*. 2011, **410**, 275-278. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMR.410.275. ISSN 1662-8985.
- [20] BASAK, A. K., A. PRAMANIK a M. N. ISLAM. Failure Mechanisms of Nanoparticle Reinforced Metal Matrix Composite. *Advanced Materials Research*. 2013, **774-776**, 548-551. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMR.774-776.548. ISSN 1662-8985.
- [21] BASAK, A.K., A. PRAMANIK, M.N. ISLAM a V. ANANDAKRISHNAN. Challenges and recent developments on nanoparticle-reinforced metal matrix composites. *Fillers and Reinforcements for Advanced Nanocomposites*. Elsevier, 2015, s. 349-367. DOI: 10.1016/B978-0-08-100079-3.00014-4. ISBN 9780081000793.
- [22] THOSTENSON, E, C LI a T CHOU. Nanocomposites in context. *Composites Science and Technology*. 2005, **65**(3-4), 491-516. DOI: 10.1016/j.compscitech.2004.11.003. ISSN 02663538.
- [23] CAO, Guoxin, Xi CHEN, Jeffrey W. KYSAR, Dongyun LEE a Yong X. GAN. The mean free path of dislocations in nanoparticle and nanorod reinforced metal composites and implication for strengthening mechanisms. *Mechanics Research Communications*. 2007, **34**(3), 275-282. DOI: 10.1016/j.mechrescom.2006.10.002. ISSN 00936413.
- [24] CASATI, Riccardo a Maurizio VEDANI. Metal Matrix Composites Reinforced by Nano-Particles—A Review. *Metals*. 2014, **4**(1), 65-83. DOI: 10.3390/met4010065. ISSN 2075-4701.
- [25] MOSHTAGHIOUN, B.M., A. MONSHI, M.H. ABBASI a F. KARIMZADEH. A study on the effects of silica particle size and milling time on synthesis of silicon carbide nanoparticles by carbothermic reduction. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2011, **29**(6), 645-650. DOI: 10.1016/j.ijrmhm.2011.04.009. ISSN 02634368.
- [26] GUPTA, G.S., P. VASANTH KUMAR, V.R. RUDOLPH a M. GUPTA. Heat-transfer model for the acheson process. In: *Metallurgical and Materials Transactions A*. Springer-Verlag, 2001, s. 1301-1308. ISSN 1543-1940.
- [27] LI, Jie, Yi WU a Peng Fei LI. Carbothermal Reduction Synthesis of Superfined TiC Powders from TiOSO₄/sub. *Advanced Materials Research*. 2011, **415-417**, 510-513. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMR.415-417.510. ISSN 1662-8985.
- [28] SHARMA, Rajbeer, D.V. Sridhara RAO a V.D. VANKAR. Growth of nanocrystalline β -silicon carbide and nanocrystalline silicon oxide nanoparticles by sol gel technique. *Materials Letters*. 2008, **62**(17-18), 3174-3177. DOI: 10.1016/j.matlet.2008.02.051. ISSN 0167577X.

- [29] RAI, Prabhakar, Yun-Su KIM, Sang-Ki KANG a Yeon-Tae YU. Synthesis of Nanosized Silicon Carbide Through Non-Transferred Arc Thermal Plasma. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*. 2012, **32**(2), 211-218. DOI: 10.1007/s11090-012-9353-4. ISSN 0272-4324.
- [30] YU, I.K., J.H. RHEE, S. CHO a H.K. YOON. Design and installation of DC plasma reactor for SiC nanoparticle production. *Journal of Nuclear Materials*. 2009, **386-388**, 631-633. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2008.12.230. ISSN 00223115.
- [31] KANHE, Nilesh S., Ashok B. NAWALE, Rupesh L. GAWADE, Vedavati G. PURANIK, Sudha V. BHORASKAR, Asoka K. DAS a Vikas L. MATHE. Understanding the growth of micro and nano-crystalline AlN by thermal plasma process. *Journal of Crystal Growth*. 2012, **339**(1), 36-45. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2011.11.011. ISSN 00220248.
- [32] KIM, Tae-Hee, Sooseok CHOI a Dong-Wha PARK. Effects of NH₃ flow rate on the thermal plasma synthesis of AlN nanoparticles. *Journal of the Korean Physical Society*. 2013, **63**(10), 1864-1870. DOI: 10.3938/jkps.63.1864. ISSN 0374-4884.
- [33] KUMAR, Bhupesh a Raj K. THAREJA. Synthesis of aluminum oxide nanoparticles using laser ablation in liquid. *Physica status solidi (c)*. 2010, **7**(5), 1409-1412. DOI: 10.1002/pssc.200983356. ISSN 18626351.
- [34] MAZAHERY, Ali a Mohsen Ostad SHABANI. Characterization of cast A356 alloy reinforced with nano SiC composites. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2012, **22**(2), 275-280. DOI: 10.1016/S1003-6326(11)61171-0. ISSN 10036326.
- [35] LEITNER, Jindřich. Teplota tání nanočástic. *Chem. listy*. 2010, (105), 174-185.
- [36] LI, Duosheng, Yin YE, Xiaojun LIAO a Qing H. QIN. A novel method for preparing and characterizing graphene nanoplatelets/aluminum nanocomposites. *Nano Research*. 2018, **11**(3), 1642-1650. DOI: 10.1007/s12274-017-1779-9. ISSN 1998-0124.
- [37] DIMIEV, Ayrat M., Gabriel CERIOTTI, Andrew METZGER, Nam Dong KIM a James M. TOUR. Chemical Mass Production of Graphene Nanoplatelets in ~100% Yield. *ACS Nano*. 2015, **10**(1), 274-279. DOI: 10.1021/acsnano.5b06840. ISSN 1936-0851.
- [38] DIMIEV, Ayrat M., Sergei M. BACHILO, Riichiro SAITO a James M. TOUR. Reversible Formation of Ammonium Persulfate/Sulfuric Acid Graphite Intercalation Compounds and Their Peculiar Raman Spectra. *ACS Nano*. 2012, **6**(9), 7842-7849. DOI: 10.1021/nn3020147. ISSN 1936-0851.
- [39] AZAM, Mohd Asyadi, Nur Elina Shahrina Amza Abd MUDTALIB a Raja Noor Amalina Raja SEMAN. Synthesis of graphene nanoplatelets from palm-based waste chicken frying oil carbon feedstock by using catalytic chemical vapour deposition. *Materials Today Communications*. 2018, **15**, 81-87. DOI: 10.1016/j.mtcomm.2018.02.019. ISSN 23524928.
- [40] BHUYAN, Md. Sajibul Alam, Md. Nizam UDDIN, Md. Maksudul ISLAM, Ferdaushi Alam BIPASHA a Sayed Shafayat HOSSAIN. Synthesis of graphene. *International Nano Letters*. 2016, **6**(2), 65-83. DOI: 10.1007/s40089-015-0176-1. ISSN 2008-9295.
- [41] KUMAR, Dinesh, Karamjit SINGH, Veena VERMA a H. S. BHATTI. Microwave assisted synthesis and characterization of graphene nanoplatelets. *Applied Nanoscience*. 2016, **6**(1), 97-103. DOI: 10.1007/s13204-015-0415-9. ISSN 2190-5509.

- [42] ZHANG, Haiping, Cong XU, Wenlong XIAO, Kei AMEYAMA a Chaoli MA. Enhanced mechanical properties of Al5083 alloy with graphene nanoplates prepared by ball milling and hot extrusion. *Materials Science and Engineering: A*. 2016, **658**, 8-15. DOI: 10.1016/j.msea.2016.01.076. ISSN 09215093.
- [43] BISHT, Ankita, Mukul SRIVASTAVA, R. Manoj KUMAR, Indranil LAHIRI a Debrupa LAHIRI. Strengthening mechanism in graphene nanoplatelets reinforced aluminum composite fabricated through spark plasma sintering. *Materials Science and Engineering: A*. 2017, **695**, 20-28. DOI: 10.1016/j.msea.2017.04.009. ISSN 09215093.
- [44] DU, Xian, Wenbo DU, Zhaohui WANG, Ke LIU a Shubo LI. Ultra-high strengthening efficiency of graphene nanoplatelets reinforced magnesium matrix composites. *Materials Science and Engineering: A*. 2018, **711**, 633-642. DOI: 10.1016/j.msea.2017.11.040. ISSN 09215093.
- [45] MUNIR, Khurram S., Yifeng ZHENG, Deliang ZHANG, Jixing LIN, Yuncang LI a Cuie WEN. Improving the strengthening efficiency of carbon nanotubes in titanium metal matrix composites. *Materials Science and Engineering: A*. 2017, **696**, 10-25. DOI: 10.1016/j.msea.2017.04.026. ISSN 09215093.
- [46] MONTHIOUX, Marc, Philippe SERP, Emmanuel FLAHAUT, Manitra RAZAFINIMANANA, Christophe LAURENT, Alain PEIGNEY, Wolfgang BACSA a Jean-Marc BROTO. Introduction to Carbon Nanotubes. BHUSHAN, Bharat, ed. *Springer Handbook of Nanotechnology*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2007, s. 43-112. DOI: 10.1007/978-3-540-29857-1_3. ISBN 978-3-540-29855-7.
- [47] AZAM, Mohd Asyadi, Nor Syafira Abdul MANAF, Elyas TALIB a Mohd Shahril Amin BISTAMAM. Aligned carbon nanotube from catalytic chemical vapor deposition technique for energy storage device: a review. *Ionics*. 2013, **19**(11), 1455-1476. DOI: 10.1007/s11581-013-0979-x. ISSN 0947-7047.
- [48] Graphene Nanoplatelets. In: *STREM* [online]. b.r. [cit. 2018-05-19]. Dostupné z: https://www.strem.com/uploads/resources/documents/graphene_nanoplatelets_copy1.pdf
- [49] RUOFF, Rodney S., Dong QIAN a Wing Kam LIU. Mechanical properties of carbon nanotubes: theoretical predictions and experimental measurements. *Comptes Rendus Physique*. 2003, **4**(9), 993-1008. DOI: 10.1016/j.crhy.2003.08.001. ISSN 16310705.
- [50] CHOI, Hongseok, Woo-hyun CHO, Daniel HOEFERT a Xiaochun LI. Scale-up Ultrasonic Processing System for Batch Production of Metallic Nanocomposites. *117th AFS Metalcasting Congress*. St. Louis, Missouri, 2013, (117), 1-7.
- [51] MAHMOUD, T S, E Y EL-KADY a A AL-SHIHRI. Mechanical and corrosion behaviours of Al/SiC and Al/Al₂O₃ metal matrix nanocomposites fabricated using powder metallurgy route. *Corrosion Engineering, Science and Technology*. 2013, **47**(1), 45-53. DOI: 10.1179/1743278211Y.0000000014. ISSN 1478-422X.
- [52] EL-MAHALLAWI, I. S., K. EIGENFELD, F. H. KOUTA, A. HUSSEIN, T. S. MAHMOUD, R. M. RAGAIE, A. Y. SHASH a W. ABOU-AL-HASSAN. Synthesis and Characterization of New Cast A356(Al. In: *ASME 2008 2nd Multifunctional Nanocomposites and Nanomaterials*. ASME, 2008, s. 87-92. DOI: 10.1115/MN2008-47049. ISBN 0-7918-4291-6.
- [53] PARAMSOTHY, M., Q.B. NGUYEN, K.S. TUN, J. CHAN, R. KWOK, J.V.M. KUMA a M. GUPTA. Mechanical property retention in remelted microparticle to nanoparticle AZ31/Al₂O₃ composites. *Journal of Alloys and Compounds*. 2010, **506**(2), 600-606. DOI: 10.1016/j.jallcom.2010.07.123. ISSN 09258388.

9 Seznam použitých zkratek a symbolů

A	%	Tažnost
α	K^{-1}	Koeficient tepelné roztažnosti
AGS	nm	Průměrná velikost zrna
b	-	Burgersův vektor
C	-	Konstanta z výpočtového modelu
CNT	-	Uhlíkové nanotrubice
d	m	Průměr
D	m	Průměr vláken
dc	m	Kritická velikost zrn matrice
$\Delta\sigma_{Oro}$	MPa	Příspěvek Orowanova mechanismu k napětí na mezi kluzu
DMD	-	Metoda ukládání rozptýlené taveniny
E	MPa	Modul pružnosti
E_{spec}	$(Pa \cdot m^3)/kg$	Specifický modul pružnosti
f	g/m^3	Objemový podíl zpevňujících částic
FSP	-	Proces třecího míchání
g	m/s^2	Gravitační zrychlení
G	MPa	Modul pružnosti ve smyku
γ	S/m	Konduktivita (elektrická vodivost)
G_m	MPa	Modul pružnosti ve smyku u matrice
GNP	-	Grafenové nanodeštičky
H-NCM	-	Metoda Hong-Nano Casting
HBW	-	Tvrdost podle Brinella
HIP	-	Izostatické lisování za vysokých teplot
I	kg/m^2	Moment setrvačnosti
k	-	Konstanta
k_y	-	Konstanta závislá na druhu materiálu
L	m	Délka, vzdálenost
λ	$W/(m \cdot K)$	Součinitel tepelné vodivosti
MMC	-	Kompozity s kovovou maticí
MMNC	-	Nanokompozity s kovovou maticí
MPIA	-	Metafenylen-izoftalamid
N, n	ks, popř. g	Množství vláken
p	MPa	Tlak
PLA	-	Pulzní laserová ablace (odpařování)

PPTA	-	P-fenylen-tereftalamid
r	m	Poloměr
ρ	kg/m ³	Hustota
RDC	-	Proces Rheo Die Casting
R_e	MPa	Mez kluzu v tahu
R_{et}	MPa	Mez kluzu v tlaku
R_m	MPa	Mez pevnosti v tahu
R_{mV}	MPa	Mez pevnosti vláken
σ	MPa	Napětí
σ_c	MPa	Napětí v kompozitu
σ_i	-	Charakteristika materiálu
σ_k	MPa	Napětí na mezi kluzu
σ_{krit}	MPa	Kritické napětí
σ_{LT}	MPa	Napětí přenesené z matrice na výztuž
σ_m	MPa	Napětí v matrici
σ_{spec}	(Pa·m ³)/kg	Specifická pevnost
T_∞	K	Teplota tání objemového materiálu
TEOS	-	Tetraethylortosilikát
T_m	°C, popř. K	Teplota tání
T_r	K	Teplota tání částice o poloměru r
v	m/s	Rychlost posuvu
V_{celk}	m ³	Celkový objem kompozitu
V_f, V_p	g/m ²	Obsah výztuže v kompozitu (f–vlákna, p–částice)
V_f, V_p	g/m ³	Objem výztuže v kompozitu
V_m	g/m ³	Objem matrice v kompozitu